TEHNOLOGIA COLORANTILOR

suport curs

IV CISOPC

Cuprinsul cursului

Partea I. Generalități.

Partea II. Vopsirea suporturilor textile cu coloranți organici

Partea III. Lacuri și vopsele

Partea I. Generalități

- Definiția coloranților
- Generalități legate de lumină și culoare
- Clasificare funcție de structură
- Clasificare tinctorială

Coloranţii sunt substanţe organice naturale sau sintetice colorate, care absorb lumina in domeniul vizibil al spectrului si au proprietatea de a colora corpurile pe care sunt aplicate(fibre textile, piele, hârtie, etc.), rezista in timp la lumina, spălare, frecare.

Culoarea substanţelor se datorează prezentei in molecula a unor grupe de atomi, numite *grupe cromofore* sau *cromofori*, care absorb selective diferite radiaţii ale luminii, fiecărui cromofor corespunzându-i una sau mai multe benzi de absorbţie in spectrul vizibil.

Cele mai importante grupe cromofore sunt:

a) grupa nitrozo	-N=O
b)grupa nitro	$-NO_2$
c)grupa azo	-N=N-
d)grupa cetonica	-C=O
e)dubla legătura	>C=C<

Substanţele care conţin in molecula lor unul sau mai mulţi cromofori si se numesc *cromogene* si sunt colorate

Pentru ca un cromogen ,adica o substanta colorata,sa fie colorant ,el trebuie sa conțină si o alta categorie de grupari numite *auxocrome.*

Principalele grupe auxocrome sunt:

a) grupa amino $-NH_2$, $-NH-R$, $-NR_2$,

b) grupa hidroxil fenolica (si derivaţii ei alchilati) (Ar-OH, Ar-O-R)

Grupele auxocrome, pe lângă faptul ca imprima substanţei proprietatea de a colora, produc o închidere si o intensificare a culorii.

Pentru a asigura solubilitatea unor coloranţi în apă, se introduc în molecula lor grupe solubilizante, precum grupa sulfonică ($-SO_3H$, COOH).

Coloranții și pigmenții nu constituie articole de consum direct ci elemente esențiale în finisarea sa condiționarea obiectelor.

Generalități legate de lumină și culoare

Culoarea este proprietatea substanţelor de a absorbi şi a reflecta selectiv cele şapte culori fundamentale ale luminii albe.

Culoarea asigură creșterea randamentului fizic și intelectual, diminuarea oboselii, deconectare nervoasă, crează o stare de confort fizic și psihic, dobândește funcții de cunoaștere,avertizare și semnalizare, ne conferă echilibru.

Radiația luminoasă este un câmp electromagnetic oscilant sinusoidal, caracterizat de lungimea de undă λ, frecvența $\nu = c/\lambda$ și energia proprie E.

Domeniul vizibil al radiațiilor este 380-820 nm.

Substanţele colorate absorb numai anumite radiaţii din spectrul vizibil şi le reflectă pe celelalte, care ajung la ochiul nostru.

Substanţele colorate au culoarea spectrului reflectat.

Când un compus absoarbe o radiaţie a spectrului, el are culoarea radiaţiei complementare.

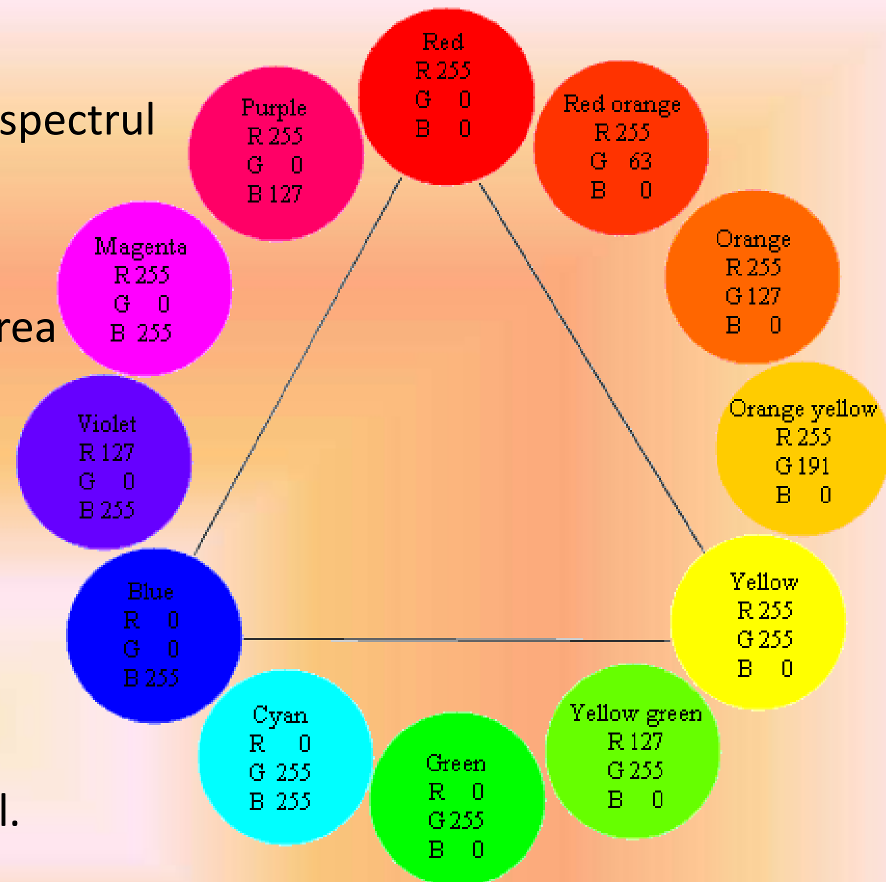


Dacă un obiect absoarbe toate radiațiile din spectrul vizibil el va apărea colorat în negru.

Dacă este transparent față de radiații va apărea incolor

Două culori spectrate sunt complementare, dacă, amestecate, dau senzaţia de alb.

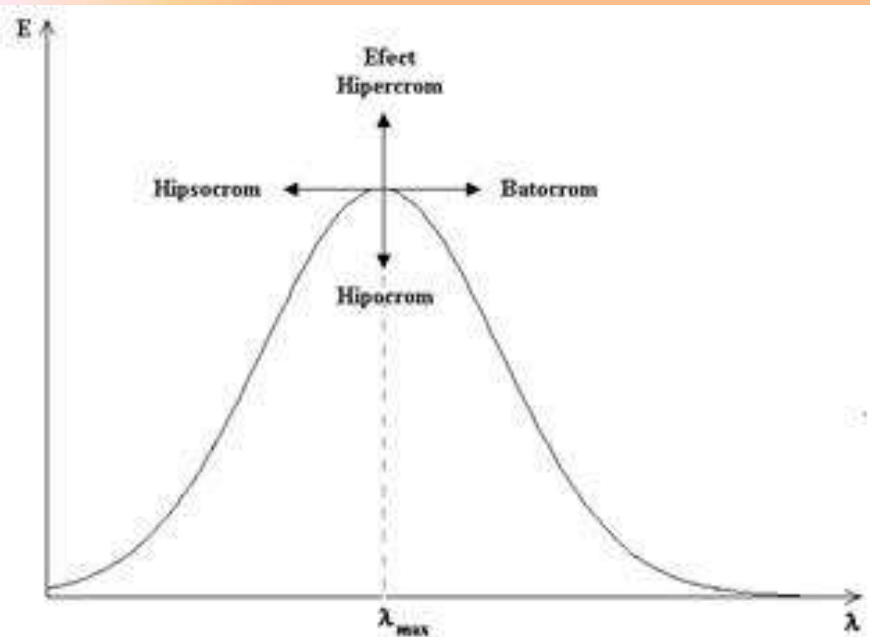
Substanţele apar albe ochiului omenesc, dacă reflectă toate radiaţiile spectrului vizibil.



Culoarea unui obiect este determinată de absorbția selectivă într-o singură regiune a spectrului. Ea va fi percepută drept culoarea complementară radiației absorbite.

Experimental s-a observat că mulți compuși colorați organici se decolorează prin reducere, de unde s-a tras concluzia că există o strânsă legătură între culoare și nesaturarea moleculei.

În general, absorbția luminii se poate exprima grafic printr-o curbă Gaussiană. Prin modificarea structurii unei molecule pot apărea următoarele efecte:



Diferența între nivelele energetice determină lungimea de undă a radiației care va fi absorbită.

Molecula absoarbe aceste radiații ale căror lungimi de undă sunt egale cu diferența de energie între nivelele permise ale moleculei.

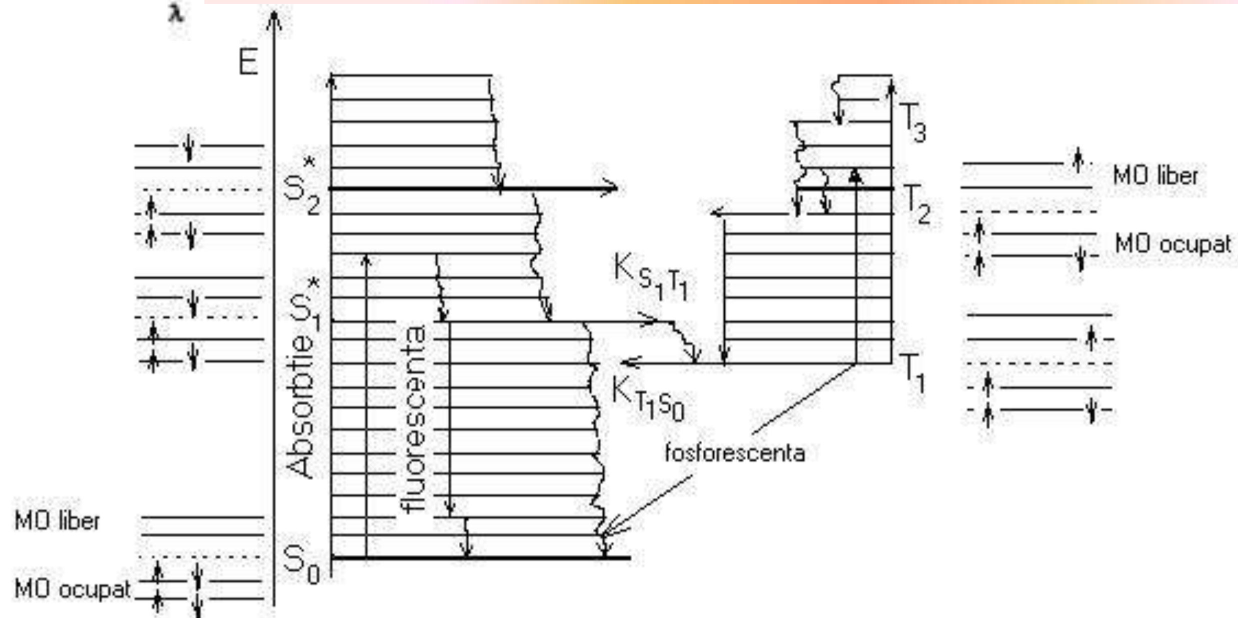
Energia poate fi disipată:

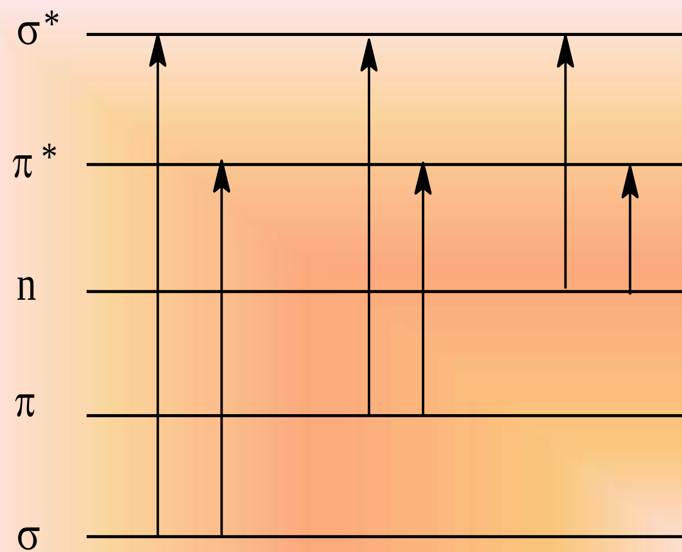
- Termic,

-Prin reacție fotochimică,

-Prin fluorescență

- Prin fosforescență





- Orbitalii de legătură σ implică legături simple (C-C, C-H)
- Orbitalii de legătură π apar între atomii dublu legați (C=C, C=O, C=N)
- Orbitalii de nelegătură n sunt orbitali ocupați de electronii neparticipanți (radicali liberi R-C°, heteroatomi, N, O, Cl)
- Orbitalii de antilegătură (σ*, π*) sunt instabili. Ei sunt vacanți în stare fundamentală.

Tranzițiile electronice sunt fenomene prin care, în urma absorbției de energie, un electron trece de pe un nivel fundamental pe un orbital molecular instabil.

Tranzițiile electronilor de pe orbitalii σ necesită radiații cu lungime de undă mică (care au energie mare). Ele apar la radiere cu UV de vid.

Tranzițiile de pe nivelul n necesită cea mai mică cantitate de energie, deci va absorbi radiații cu lungime de undă mare. Apar la radiere cu lumină în UV apropiat sau vizibil.

Tranzițiile electronice sunt funcție de:

- Energia cuantei de lumină absorbită,

- Propabilitatea producerii tranziției (ε)

Clasificarea coloranților

- *după constituția chimică*

(are in vedere *unele unitati structurale si grupe cromofore care intra in constituția moleculelor coloranților)*

- *dupa proprietațile tinctoriale.*

CLASIFICAREA COLORANTILOR DUPA STRUCTURA CHIMICA

Clasa de coloranți	Cromoforul caracteristic	Exemplu
Coloranți azoici	-N=N-	Roșu acid 88
Coloranți antrachinonici și policiclocetonici		Albastru acid 27
Coloranți diarilmetanici	Ar-CH_2-Ar	Auramina O
Coloranți triarilmetanici		Albastru bazic 11

Clasa de coloranți	Cromoforul caracteristic	Exemplu
Coloranți xantenici		Fluoresceina
Coloranți acridinici		Oranj de acridină
Coloranți azinici: - Fenazinici (X=NH) - Oxazinici (X=O) - Tiazinici (X=S)		Albastru metilen
Coloranți chinoniminici (R = H, alchil)		Verdele lui Bindschelder
Coloranții de sulf		Oranj de sulf

Clasa de coloranți	Cromoforul caracteristic	Exemplu
Coloranți indigoizi (X = NH) și tioindigoizi (X=S)		Indigoul
Coloranți ftalocianinici		Ftalocianina de cupru
Coloranți metinici și polimetinici	$-C(=C-C)_n=$ Unde $n=0$ sau un număr întreg sau $(-C=C-)_n$ unde n = număr întreg	Roșu bazic 12
Coloranți azometinici	-N=CH-	Galben de dispersie
Coloranți nitro	$-NO_2$	Galben naftol S
Coloranți nitrozo	-NO	Verde acid 1

In afara colorantilor ,, simpli", cu un singur cromofor, exista numeroase alte clase cu structura mixta, care poseda doi sau mai multi cromofori in molecula; . Se pot mentiona astfel colorantii antrachinon-azoici, indigoid-azoici, ftalocianin-azoici etc„

CLASIFICAREA COLORANTILOR DUPA PROPRIETATILE TINCTORIALE

Prin fenomen tinctorial se intelege tendința moleculelor unui colorant de a trece din soluție sau dispersie apoasa pe o fibra textila, la suprafața de contact dintre acestea.

Procesul implica urmatoarele etape:
-difuzia colorantului din solutie sau suspensie catre suprafața exterioara a fibrei,
-adsorbția colorantului pe fibra textilă,
-difuzia colorantului în interiorul fibrei
-fixarea colorantului in interiorul fibrei textile.

(*Ultima etapa este conditionata de natura fortelor care se pot stabili intre colorant și fibra, decide afinitatea dintre colorant i suportul pe care acesta este aplicat*)

Cu exceptia vopsirilor in care legarea colorantului de suport este covalenta (cazul colorantilor *reactivi),* in toate celelalte cazuri fenomenul tinctorial este reversibil, stabilindu-se o relație de directa proportionalitate intre concentratia colorantului in fibra, C1[mg/g], și concentratia acestuia in solutie (in baia de vopsire epuizata Cs[mg/ml], atunci cind *C1* < concentratia de saturatie.

Procesul de vopsire implica drept *parteneri colorantul Z ș*i *-un suport* (frecvent o fibra textila), care determina natura si intensitatea interactiunilor care se stabilesc intre ace tia (legaturi de hidrogen, forte van' der Waals, interactiuni dipol-dipol, atractii electrostatice, reactii chimice etc).

CLASIFICAREA TINCTORIALA A FIBRELOR TEXTILE

Din punct de vedere *tinctorial o importanță* deosebita prezinta *hidrofilia și polaritatea suportului pe care este aplicat colorantul.*

Sub acest aspect suporturile textile pot fi:

-*polare-hidrofile:* fibrele proteice (lâna, matasea naturala, pielea), poliamidele (Nylon),celuloza;

-*polare-hidrofobe:* fibrele poliacrilonitrilice (Melana), triacetatul de celuloza;

- *nepolare,neionice- hidrofobe:* fibrele poliesterice, poliolefinice (polipropilena), diferite mat. plastice din polistiren, polimetacrilat de metil, polietilena etc.

CLASIFICAREA TINCTORIALA A COLORANTILOR

Aceasta clasificare are drept criteriu *tipul interacțiunii dintre coloranti si suportul textil* pe care acesta este aplicat.

1) *Coloranți acizi* - vopsesc sub forma anionica fibrele proteice i cele poliamidice prin formare de sare cu grupele bazice (aminice) din constitutia acestora.

0 categoric aparte o constituie *coloranții acizi complexabili (cu mordant)* care au in plus capacitatea de a complexa cu ioni ai metalelor tranzitionale.

2) *Coloranți cu mordant* – sunt produse insolubile in apa, care poseda in molecula anumite grupe capabile sa complexeze cu metale tranzitionale si care nu se pot fixa pe un material textil (celulozic sau proteic) decât dupa ce in prealabil a fost depus pe acesta un ,mordant" (oxid sau hidroxid metalic), printr-un anumit procedeu.

3) *Coloranți bazici* - vopsesc sub forma cationica fibrele proteice (lâna, matasea naturală) și cele poliacrilo-nitrilice prin formare de sare cu unele grupe acide din constitutia acestora (carboxilice, sulfonice).

4)*Coloranți care vopsesc prin substantivitate* – vopsesc sub forma nedisociata fibrele celulozice. Deși au structuri care in procesul de vopsire pot genera anioni, aceștia asigura doar solubilitatea colorantului in apa, nefiind activi in procesul de fixare.

Din aceasta categorie fac parte:

a) *Coloranții direcți (substantivi)* - sunt produse anionice, avind in moleculă grupe sulfonice (asemanator colorantilor acizi) care sub forma de saruri de sodiu le asigura solubilitatea in apă, din care au *substantivitate* ca atare (,directa") pentru celuloza, fara a mai fi nevoie de o mordantare prealabila a acesteia;

b) *Coloranții de cadă* - sunt produse insolubile in apa, avind in molecula grupe cetonice ce pot fi transformate prin reducere in grupe hidroxilice care le asigura solubilitatea (ca saruri de sodiu). În aceasta forma redusa *(leucoderivaji)* manifesta substantivitate pentru celuloza. Ulterior, prin oxidare, se reface structura initiala a colorantului insolubil, care ramine fixat in materialul textil vopsit;

c) *Coloranții de sulf* - sunt produse insolubile in apa, comportându-se din punct de vedere tinctorial analog colorantilor de cada, solubilizarea realizindu-se in acest caz prin ruperea prin reducere a unor punti de sulf din structura lor și formarea in acest fel a unor grupe tiofenolice (ca saruri de sodiu). Dupa vopsirea cu leucoderivatii astfel obtinuti (formele rezultate prin reducere) a materialului celulozic se reface prin oxidare colorantul inițial insolubil, care ramine fixat in fibra.

5) *Coloranți de developare* - se utilizeaza mai ales la vopsirea fibrelor celulozice. Procesul consta in sintetizarea unui colorant insolubil direct pe fibra textila, printr-o reactie de cuplare azoica, oxidare sau policondensare.

6) *Coloranți de dispersie* - se utilizeaza la vopsirea fibrelor artificiale (acetat și triacetat de celuloza) si celor sintetice (poliesterice, polipropilenice si mai putin poliamidice si poliacrilonitrilice), din suspensii apoase fin dispersate.

7) *Coloranți reactivi* -sunt produse care poseda in moleculagrupe capabile sa reactioneze cu celuloza, fibrele proteice si cele poliamidice.

8) *Pigmenți* sunt produse insolubile in apa si solventi organici; se aplica prin diferite metode la vopsirea fibrelor celulozice, la colorarea in masa a materialelor plastice (incluzând pigmentul in amestecul de polimerizare sau in polimer inainte de prelucrarea mecanica a acestuia) etc.
0 serie de pigmenti se folosesc la fabricarea lacurilor, in vederea colorarii superficiale a celor mai diverse suporturi.

Trebuie menționat faptul ca din punct de vedere structural, fiecare clasa tinctoriala de coloranți include o gama larga de compuși. Astfel, colorantii acizi pot fi cu structura azoica, antrachinonica,   triarilmetanica, azinica, oxazinica, tiazinica, indigoida, ftalocianinica   etc.

PRINCIPALELE CLASE DE COLORANȚI ORGANICI

COLORANȚI AZOICI

Coloranţii azoici formează cea mai însemnată şi numeroasă clasă de coloranţi. Din punct de vedere tinctorial, clasa coloranţilor azoici cuprinde: coloranţi acizi, bazici, cu mordant, substantivi, de developare şi pigmenţi.

Coloranţii azoici conţin cel puţin o grupă azo —N=N—, care se poate obţine prin diverse metode, cea mai des utilizată practic fiind cuplarea unui diazo-derivat cu un amino- sau hidroxi-derivat aromatic. După numărul grupelor azo existente în molecula colorantului, există coloranţi monoazoici, disazoici sau poliazoici [2,221].

Diazotarea este procesul de obţine a diazo-derivaţilor aromatici ca urmare a reacţiei aminelor primare aromatice cu azotit de sodiu, în mediu puternic acid (clorhidric, sulfuric):



$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl \longrightarrow ArN{\equiv}N]^{+}Cl^{-} + NaCl + H_2O$$

Cu puţine excepţii, toate aminele se diazotează la temperaturi de circa 0ºC, din cauza instabilităţii la cald a diazo-derivaţilor formaţi.

În laborator diazotările se realizează în pahare din sticlă, de preferinţă cu pereţi groşi, prvăzute cu agitatoare, termometre şi pâlnii de picurare. Deoarece diazotările au loc la cca. 0ºC, masa din pahar se răceşte la exterior cu ajutorul unei băi de gheaţă. În unele cazuri este permisă adăugarea de gheaţă şi în masa supusă diazotării.

Majoritatea reacţiilor de diazotare sunt cele de diazotare directă, care constă în picurarea unei soluţii NaNO2 20-30% peste soluţia acidă a aminei aromatice, viteza de adăugare fiind funcţie de natura aminei aromatice.

Procesul de diazotare se controlează prin existanţa în masa de reacţie a acidului azotos liber: în cazul în care reacţia de diazotare s-a terminat, o picătură din masa de reacţie trebuie să coloreze în albastru hârtia iodamidonată:


$$2\,KI + 2\,HNO_2 + 2\,HCl \longrightarrow I_2 + 2\,KCl + 2\,NO + 2\,H_2O$$

Pe tot parcursul reacţiei de diazotare mediul de reacţie trebuie să fie acid faţă de hârtia Roşu Congo.- colorată în albastru deschis

Soluţia de diazoniu obţinută în urma diazotării trebuie trecută cât mai repede la cuplare, deoarece, în timp, diazo-derivaţii se descompun.

Cuplarea este reacţia ce are loc între un diazoamino derivat şi o componentă de cuplare, care poate fi: un fenol, un naftol, o combinaţie cetonică enolzabilă (1) sau o amină (2).


$$Ar{-}N{\equiv}N]^{+}X^{-} + Ar'{-}OH \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar'{-}OH + HX \qquad (1)$$


$$Ar{-}N{\equiv}N]^{+}X^{-} + Ar'{-}NH_2 \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar'{-}NH_2 + HX \qquad (2)$$

în care: $X^- = Cl^-, HSO_4^-$, sau alţi anioni.

Cuplarea se realizează în aceeaşi aparatură ca şi diazotarea şi are loc şi ea la temperaturi scăzute.

Fenolii, naftolii şi combinaţiile cetonice enolizabile se cuplează în mediu alcalin, grupa azo legându-se în poziţie para sau orto faţi de grupa hidroxil. Diazo-derivatul, parţial neutralizat, se picură, cu o viteză corespunzătoare, peste soluţia alcalină a componentei de cuplare.

Aminele se cuplează în mediu neutru sau slab acid (acid acetic) grupa azo legându-se în poziţia para sau orto faţă de grupa aminică.

Întrucât fiecare reacţie de cuplare are loc cu viteză maximă, doar în anumite condiţii de temperatură, viteză de introducere a reactanţilor, concentraţie etc., aceste condiţii de reacţie trebuie respectate cu stricteţe.

Controlul cuplării se efectuează în timpul procesului prin urmărirea pH-ului mediului ce trebuie menţinut în limitele prescrise, cât şi prin determinarea excesului uneia dintre componente. Aceasta se determină prin picurarea unei probe din masa de reacţie pe o hârtie de filtru şi apoi determinarea în aureolă a excesului componentei de cuplare sau a diazoderivatului [2, 222].

Pentru determinarea excesului unuia dintre reactanţi se folosesc soluţii alcaline de acid H sau acid R (pentru determinarea excesului de diazo-derivat) şi soluţii diazotate de 4-nitroanilină sau anilină (pentru determinarea excesului de componentă de cuplare).
Dacă la intersecţia aureolei formate cu probă din soluţia de diazo-derivat apare o coloraţie, înseamnă că în mediul de reacţie cuplanta este în exces. După caz, în masa de reacţie se adaugă o componentă sau alta, astfel încât final să nu existe în exces nici una dintre componente, operaţie numită în tehnică *ajustare*.

Coloranţii azoici separă prin filtrarea colorantului precipitat. Dacă colorantul are grupe solubilizante, pentru precipitare se salifiază cu clorură de sodiu (sub formă solidă sau souţie), apoi se filtrează.

Controlul precipitării complete se efectuează cu ajutorul unei picături din masa de colorant pe hârtia de filtru. Aureola formată în jurul precipitatului trebuie să fie, în cazul unei precipitări corespunzătoare, aproape incoloră.

După filtrare, colorantul se usucă la o anumită temperatură (în general 60-80ºC) şi final se mojarează.

I. COLORANŢI AZOICI ACIZI

Coloranţii azoici acizi sunt folosiţi în special la vopsirea fibrelor animale – lână şi mătase naturală, la fabricarea lacurilor, la vopsirea pielii, lemnului, hârtiei şi săpunurilor, la prepararea cernelurilor [4, 200].

Denumirea de acizi se datoreşte prezenţei în molecula colroanţilor a unor grupe acide: grupa sulfonică ($-SO_3H$) şi grupa carboxil ($-COOH$). Vopsirea lânii şi mătasei cu aceşti coloranţi se face cu adăugare de acid.

Coloranţii azoici acizi au o gamă variată de culori: de la galben deschis, portocaliu şi roşu până la albastru, verde, cafeniu şi negru.

Majoritatea coloranţilor azoici acizi sunt rezistenţi la lumină, spălat etc.

COLORANŢII ANTRACHINONICI ŞI POLICICLOCETONICI

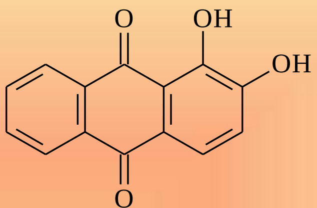
Coloranţii din această clasă conţin unul sau mai multe radicale antrachinonice. Tot din această clasă fac parte şi coloranţii cu nuclee aromatice condensate, care conţin şi una sau mai multe grupe cetonice – aşa numiţii coloranţi policiclocetonici [2, 274].

Din punct de vedere tinctorial *coloranţii antrachinonici* pot fi cu mordant, de dispersie, de cadă, cationici, reactivi, pigmenţi etc., iar cei *policiclocetonici* sunt în special de cadă. Vopsirile pe diferite suporturi se remarcă prin rezistenţe foarte bune, nuanţele în care pot vopsi acoperind întreaga gamă de culori [8,374].

Din punct de vedere scategorii:

- *coloranţi cu structură antrachinonică* – cu mordant, acizi, de dispersie, de cadă;
- *coloranţi cu structură heteropoliciclocetonică* – antrachinoncarbazolici, indantronici, antrachinonacridonici, antrachinonazolici, flavantronici, heteroantronici, benzantron-heterocilicici, etc.
- *coloranţi cu structură policiclocetonică* – pirantronici, antantronici, detructural coloranţii din această clasă se împart în trei benzpirenchinonici şi dibenzantronici [8,374].

Coloranţii antrachinonici dau vopsiri rezistente, fiind, din punct de vedere tinctorial coloranţi cu mordant (mai puţin utilizaţi), acizi, de dispersie şi de cadă.



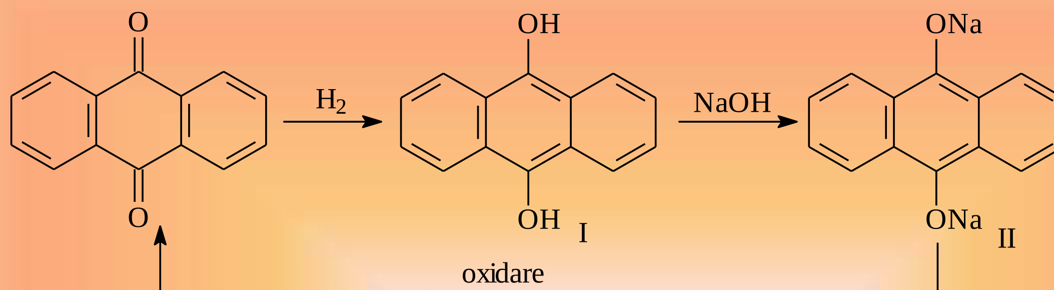
Coloranţii antrachinonici cu mordant [8,375] sunt caracterizaţi, din punct de vedere structural prin prezenţa a minim 2 grupe hidroxil refate în poziţiile 1 şi 2 ale cromoforului antrachinonic. Din punct de vedere tinctorial, aceşti coloranţi vopsesc prin sistemul cu mordant (vezi cap.... vopsiri). Reprezentantul de bază al acestei clase este *alizarina* (1,2-dihidroxiantrachinona), unul dintre cei mai vechi coloranţi, fiind cunoscută şi utilizată încă din antichitate. Se găseşte în rădăcina de roibă sau garanţă (plante din special Rubia) sub forma unei glicozide cu o dizaharidă (aşa numitul acid ruberitric) din care se pune în libertate prin hidroliză sub acţiunea unui acid sau a unui ferment aflat în plantă. Sintetic alizarina se obţine prin topirea 1,2,-dibromantrachinonei cu KOH, urmată de fuziunea alcalină oxidantă a antrachinon-2-sulfonatului de sodiu. Alizarina formează un mordant cu aluminiul de culoare roşu aprins (roşu turcesc sau roşu de Adrianopole), cu mordant de crom dă o coloraţie violet închis, cu mordant de staniu – roşu-violet, cu mordant de fier – violet-negru, iar cu mordant de cupru – culoare brună [8,375].

Coloranţii antrachinonici acizi şi de dispersie se obţin plecând de la derivaţi antrachinonici ce conţin în moleculă minimum două grupe auxocrome (OH, NH_2, NHAlc, NHAr). Cei acizi mai au în moleculă şi cel puţin o grupare sulfonică fie în nucleul antrachinonic, fie în nucleul benzenic legat prin gruparea arilaminică de nucleul antrachinonic. Unii coloranţi antrahinonici conţin în moleculă atomi de halogen [2, 274].

Ca metodă de obţinere generală, se pleacă de la derivaţi ai antrachinonei ce conţin grupe halogen sau hidroxil, care sunt substituite iniţial cu grupe arilamino. Reacţia de substituţie a halogen antrachinonei are loc la încălzire, în exces de amină aromatică, în prezenţă de cupru, săruri de cupru, acetat de sodiu, etc. Substituţia grupei OH din hidroxi-antrachinone (chinizarina) are loc în exces de amină aromatică, utilizând acidul boric drept catalizator. Leucoderivatul obţinut se oxidează apoi cu aer [3,298]. La reacţiile de substituţie participă o serie largă de amine aromatice, cum ar fi: p-toluidina, anilina, ciclohexilamina, etc. În fază de laborator arilaminarea are loc în baloane de sticlă prevăzute cu agitator, termometru şi refrigerent de reflux. Final excesul de amină se elimină prin antrenare cu abur sau filtrare şi spălarea precipitatului de colorant cu alcool metilic.

Coloranţii antrachinonici acizi şi de dispersie se utilizează la vopsirea fibrelor proteice (lâna, mătasea naturală) şi a celor sintetice (poliamidice, poliacrilonitrilice etc.) în culori vii, albastre, violete şi verzi, majoritatea având rezistenţe foarte bune la lumină şi la tratamente umede [8,377].

Coloranţi antrachinonici de cadă sunt coloranţi insolubili în apă, dar care sub acţiunea soluţiilor alcaline de hidrosulfit de sodiu se reduc, trecând într-o formă solubilă de leucoderivat (structura I) [3, 276]. Spre deosebire de coloranţii de plecare, leucoderivaţii au afinitate pentru fibra celulozică, se absorb pe fibră, iar prin oxidare refac colorantul insolubil.



Coloranţii de cadă sunt cei mai rezistenţi dintre tipurile de coloranţi antrachinonici, au nuanţe vii şi sunt folosiţi atât pentru vopsirea fibrelor textile, cât şi pentru fabricarea de lacuri şi vopsele, în poligrafie, la colorarea maselor plastice etc.
Din punct de vedere structural, coloranţii antrachinonici de cadă pot fi derivaţi acilaminoantrachinonici sau derivaţi antrimidici.

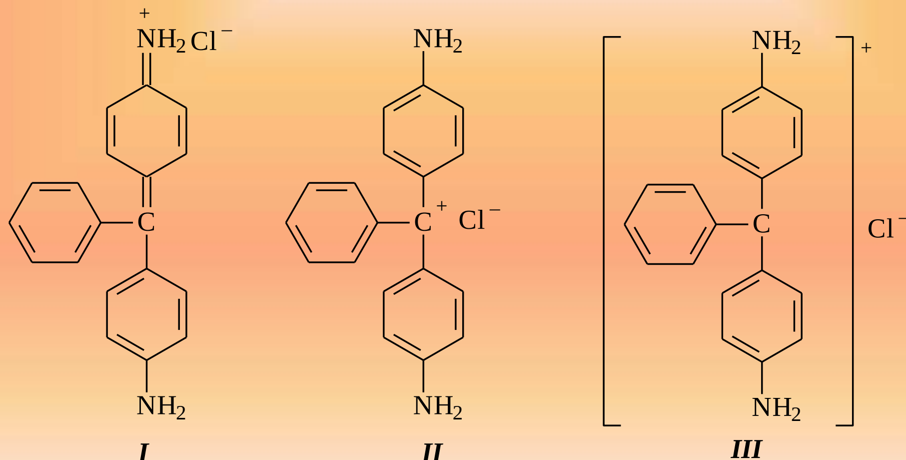
Coloranţii cu structură heteropoliciclocetonică au structură condensată mixtă, dintre care una este un heterociclu, de ex. antrachinona cu carbazol, acridină, oxazol sau tiazol; antrona cu pirazol sau pirimidină, benzantrona cu acridina sau antrachinona. Majoritatea compuşilor din această clasă sunt coloranţi de cadă [8,389].
Coloranţii antrachinoncarbazolici au nuanţe galben, oranj, brun, kaki, oliv, cenuşiu şi se aplică pe materialele celulozice sub formă de leucoderivaţi din cadă, după varianta de vopsire la temperatură moderată. Vopsirile au rezistenţă remarcabilă la lumină,, tratamente umede şi hipoclorit. Unii coloranţi galben sau oranj sunt agenţi fotosensibilizanţi pentru bumbac.

COLORANŢII ARIL-METANICI

Coloranţii aril-metanici sunt, structural, derivaţi ai difenil- şi trifenil-metanului. Derivaţii trifenimetanici prezintă o importanţă mai mare din punct de vedere aplicativ, dacă conţin în moleculă cel puţin două grupe amino sau hidroxil în două dintre nucleele benzenice, în poziţia 4 faţă de atomul de carbon central.

Coloranţii arilmetanici se obţin prin condensarea aminelor aromatice primare, secundare sau terţiare cu formaldehidă sau oxiclorură de carbon (fosgen), sau prin concensarea unei aldehide aromatice cu două molecule de amină aromatică terţiară, sau prin condensarea unei cetone aromatice (ex. cetona Michler) cu o amină aromatică terţiară [3,248].

Structura colorantului se poate prezenta sub trei forme tautomere: forma chinoidă (I) cu sarcina pozitivă pe atomul de N; forma benzoidă (II), ca sare carbeniu cu sarcina pe atomul de carbon central; forma complex (III) în care nu este precizată poziţia srcinii pozitive [2,274].



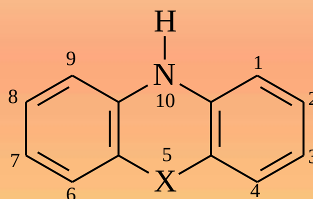
Coloranţii trifenilmetanici pot fi bazici, acizi sau acizi cromatabili, funcţie de natura substituenţilor în moleculă. Pot vopsi lâna, mătasea naturală, pielea, fibrele sintetice, hârtia şi bumbacul (doar după o mordantare prealabilă cu tanin şi emetic). Rezistenţa vopsirilor cu derivaţi arilmetanici este mediocră la lumină şi tratamente umede, deşi strălucirea şi puritatea nuanţelor este remarcabilă [8, 423].

Coloranţii trifenilmetanici bazici se uilizează mai mult la prepararea cernelurilor şi tuşurilor poligrafice, precum şi la obţinerea unor lacuri de calitate superioară prin precipitare ca săruri de heteropoliacizi (fosformolibdenic, fosforwolframic etc.).

Unii coloranţi hidroxitrifenilmetanici (acizi) prezintă interes ca indicatori în alcalimetrie.

COLORANŢII AZINICI

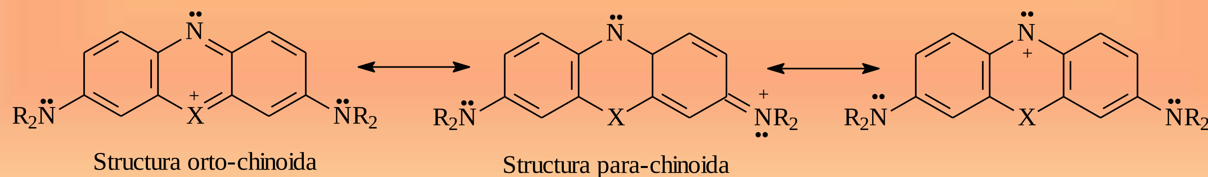
Coloranţii ce aparţin acestei clase au formula generală [2,283]:



unde: X = NH – coloranţi fenazinici;
X = O – coloranţi oxazinici;
X = S – coloranţi tiazinici.

Coloranţii se formează prin introducerea de grupări auxocrome (amino, alchilamino, dialchilamino, arilamino sau hidroxil) în poziţiile 3 şi 7 din nucleul de bază, prezentat mai sus.

Coloranţii azinci sunt prezentaţi ca hibrizii de rezonanţă ai unor cationi, având una din următoarele structuri [8, 447]:



Structura orto-chinoida

Structura para-chinoida

Coloranţii fenazinci se obţin, în general, plecând de la o diamină aromatică, care prin condensare cu fenoli, chinone, amine sau nitrozoamine formează indaminele, care prin ciclizare conduc la coloranţii urmăriţi [3,260].

Coloranţii oxazinci se obţin prin condensarea unor p-nitrozo-dialchilamine aromatice cu derivaţi fenolici, N-dialchil-m-amino fenolici sau cu alchil-aril-amine ce au liberă poziţia para faţă de gruparea dilachilamino. În urma reacţiei se obţin indamine sau ijndoaniline, care prin ciclizare, cu eliminare de apă, formează leucoderivatul colorantului, acesta, prin oxidare, trecând în colorant [3,260].

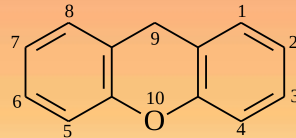
Coloranţii tiazinci sunt sintetizaţi prin oxidarea concomitentă a dialchil-aril-aminelor cu acid dialchil-p-fenil-diamin-tiosulfuric. Acesta din urmă se obţine, la rândul lui prin acţiunea tiosulfatului de sodiu asupra p-amino-dialchil-anilinei [3,260].

Derivaţii din această clasă sunt coloranţi bazici, care vopsesc lâna, mătasea naturală şi bumbacul (mordantat cu tanin şi emetic) în nuanţe roşii, violete, albastre sau verzi strălucitoare, dar cu rezistenţe moderate la lumină şi clor.

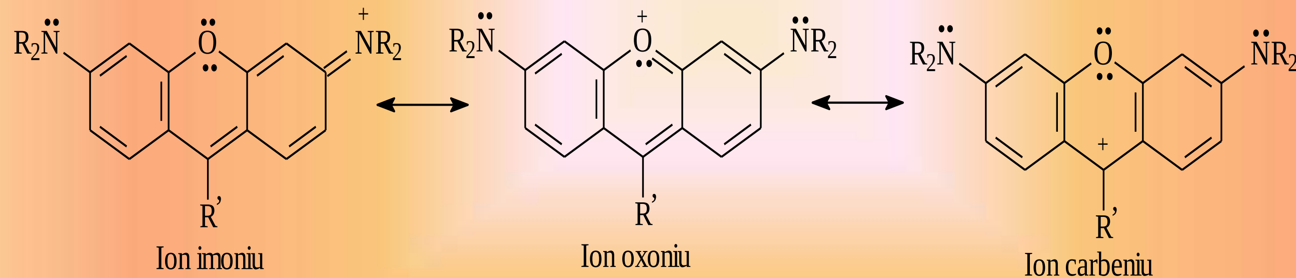
Coloranţii azinci sunt folosiţi şi pentru colorarea grăsimilor, uleiurilor, lacurilor etc. Prin introducerea de minim 2 grupe sulfonice în moleculă coloranţii azinci trec în clasa coloranţilor acizi, care vopsesc lâna, mătasea naturală şi nylonul cu rezistenţe bune la lumină şi tratamente umede [8,447].

COLORANŢII XANTENICI

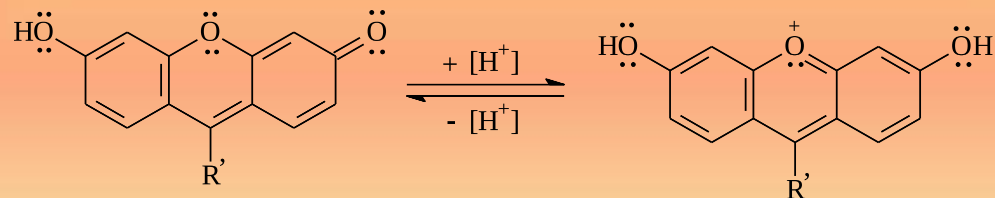
Coloranţii din această clasă derivă de la xantină (dibenzo-g-piran), având în poziţiile 3 şi 6 din moleculă grupe alchilamino, arilamino sau hidroxil cu rol de grupe auxocrome (conferă culoare) şi de îmbunătăţire a propietăţilor tinctoriale.



În cazul aminoderivaţilor apar hibrizi de rezonanţă ce conţin ionii oxoniu, imoniu şi carbeniu (schema 1), iar în cazul hidroxiderivaţilor echilibrul cu transfer de proton apare între structurile para-chinoidice şi ioni oxoniu (schema 2).



Schema 1. Structurile tautomere pentru derivaţii amino-xantenici



Structură para-chinoidă

Ion oxoniu

Schema 2. Structurile tautomere pentru derivaţii hidroxi-xantenici

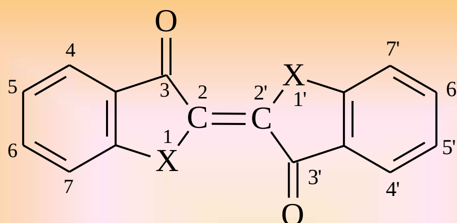
În cazul în care R’=H coloranţii sunt derivaţi de difenilmetan, iar când R’=C6H5 coloranţii sunt de tip trifenilmetanici.

Coloranţii xantenici au nuanţe strălucitoare roşii, roz şi galben-verzui, dar care au dezavantajul unor rezistenţe tinctoriale scăzute în special la acţiunea luminii. Sunt rar folosiţi pentru vopsirea fibrelor textile. Sunt utilizaţi în special ca i9ndicatori, la obţinerea de cerneluri, lacuri, cosmetice, vopsirea hârtiei etc.

COLORANŢII INDIGOIZI

Coloranţii indigoizi sunt coloranţi de cadă, insolubili în apă, folosiţi încă din antichitate pentru vopsirea fibrelor textile din in şi bumbac, având o rezistenţă tinctorială bună.

Formula generală pentru compuşii acestei clase este prezentată mai jos, cele 2 unităţi strucurale putând fi identice (coloranţi indigoizi simetrici) sau diferite (coloranţi indigoizi asimetrici).



în care: X = NH, S.

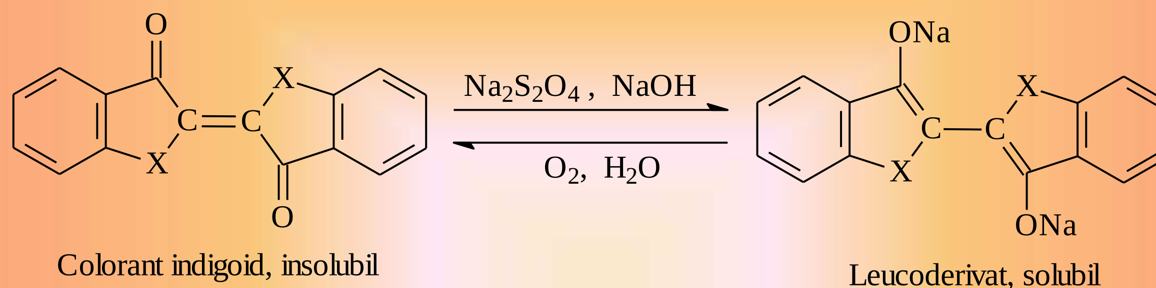
Coloranţii din această clasă se obţin plecând de la derivaţi ai acidului fenil-glicol-2-carboxilic (respectiv fenil-tioglicol-2-carboxilic), care prin condensare, urmată de oxidare, formează indigoul, respectiv tioindigoul, sau derivaţii corespunzători.

Coloranţii indigoizi sau tioindigoizi se pot obţine şi plecând de la indigo sau tioindigo prin sulfonare, bromurare sau clorurare. [3, 327].

În laborator se utilizează majoritar aparatură din sticlă, dar se pot utiliza şi recipiente metalice pentru încălzire la temperaturi înalte.

Întrucât coloranţii indigoizi sint insolubili în apă, pentru a putea fi aplicaţi sub formă de coloranţi de cadă sunt reduşi în prealabil cu hidrosulfit de sodiu, în mediu alcalin.

Leucoderivaţii formaţi, care sunt soluţii incolore, au afinitate pentru fibrele celulozice. După vopsire colorantul insolubil se reformează în interiorul fibrei prin oxidare în prezenţa O_2 din aer [8,463].



Deoarece reducerea la leucoderivaţi se poate realizați în mediu slab bazic (NH_3), unii coloranţi indigoizi se utilizează sub formă de coloranţi de cadă şi la vopsirea sau imprimarea fibrelor proteice (lână, mătase naturală) în prezenţă de clei pentru protejarea acestora [8,463].

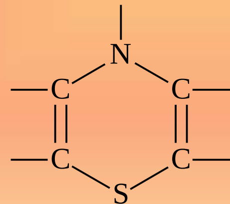
COLORANŢII DE SULF

Coloranţii de sulf se obţin în urma reacţiei sulfului sau polisulfurilor cu amine, alcooli sau alţi derivaţi aromatici.

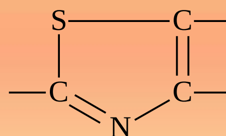
Coloranţii de sulf sunt produse insolubile în apă sau alţi solvenţi organici, dar care, prin tratare cu soluţii apoase alcaline de sulfură de sodiu, se reduc formând leucoderivaţii solubili, care au substantivitate pentru fibrele celulozice. Ulterior, prin oxidare pe fibră, se reface colorantul insolubil.

Întrucât coloranţii de sulf sunt amestecuri amorfe ce nu se pot purifica, structura lor exactă nu este încă elucidată, deoarece obţinerea lor implică o gamă variată de reacţii, cum ar fi: reacţii de substituţie, ciclizare, reducere şi oxidare [1]. Amestecurile conţin izomeri de poziţie, precum i derivaţi cu conţinut diferit de sulf şi grade de condensare diferite [1].

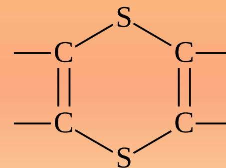
Se cunoaşte, însă, faptul că în structura moleculei coloranţilor de sulf intră unele heterocicluri care conţin atomi de sulf, cum ar fi, de exemplu ciclul tiazinic (1), tiazolic (2), tiantrenic (3) etc.



1



2

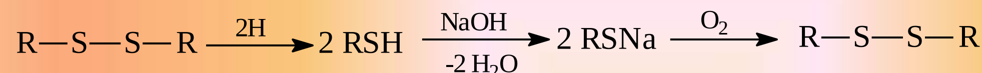


3

Sulful se găseşte în catenele laterale ale moleculei colorantului sub forma grupelor mercapto (3), sulfidică (4), disulfidică (5), polisulfidică (6), sulfoxidică (7) etc:



Aceste grupe conferă colorantului proprietatea de a se reduce şi de a se dizolva în soluţii alcaline de sulfură de sodiu, cu formare de leucoderivaţi, capabili să se oxideze ulterior şi să regenereze colorantul:



Se cunosc trei metode generale de obţinere a coloranţilor de sulf: topirea cu sulf a aminelor sau diaminelor aromatice, coacerea cu polisulfură de sodiu a aminelor, diaminelor, nitroaminelor aromatice sau a fenolilor, fierbere cu polisulfură de sodiu în soluţie apoasă sau în dizolvant a aminelor, nitro-aminelor şi a altor intermediari aromatici (nitroderivaţi, fenoli).

Topirea cu sulf se aplică în cazul obţinerii unor coloranţi galbeni, portocalii sau bruni. Procesul are loc în circa 20 h la temperaturi de 200-300ºC.

După terminarea reacţiei, masa se solubilizează prin fierbere în soluţie de sulfură de sodiu sau de hidroxid de sodiu, sulful în exces dizolvându-se sub formă de polisulfură sau sulfură de sodiu. Colorantul, aflat în soluţie sub formă de leucoderivat, se poate precipita fie prin oxidare cu aer, fie prin acidulare parţială sau prin salifiere.

Coacerea cu polisulfură se aplică pentru obţinerea de coloranţi brunic, oliv şi verde închis. În soluţia de polisulfură (preparată din sulfură de sodiu şi sulf) se introduce intermediarul aromatic, se încălzeşte treptat pentru evaporarea apei, iar apoi masa solidă se încălzeşte la 180-250C.

Final, masa de reacţie se dizolvă în apă sub formă de leucoderivat, iar colorantul separă cu ajutorul uneia din cele trei metode menţionate la topirea cu sulf, sau poate fi folosit, ca atare, în soluţie.

Fierberea cu polisulfură în soluţie apoasă sau în dizolvant (alcool etilic, butilic, amilic etc.) duce la formarea unor coloranţi negri, albaştri, verzi sau brun-roşcaţi. Colorantul se precipită prin barbotare de aer în masa de reacţie.

Topirea cu sulf şi coacerea cu polisulfură se efectuează în laborator în capsule de porţelan cu pereţii groşi sau în capsule din oţel.

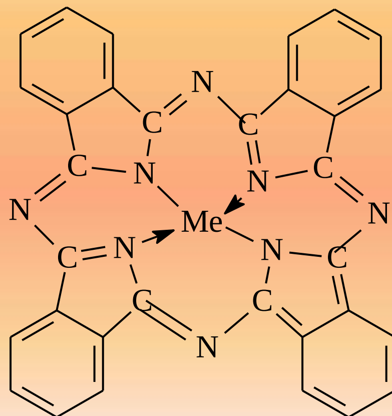
Fierberea cu polisulfură se efectuează în baloane de sticlă sau în vase din oţel prevăzute cu agitator şi refrigenerent.

În timpul procesului se formează intermediari mercaptani, care, prin acţiunea dehidrogenantă a sulfului, sunt transformaţi în mono-, di- sau polisulfuri cu degajare de H_2S, care trebuie captat integral, fiind foarte toxic.

COLORANŢII FTALOCIANINICI

Compuşii din această clasă sunt pigmenţi, fiind sintetizaţi pentru prima oară în 1928 de chimiştii de la compania Scottish Dyes Ltd., care au remarcat obţinerea unui colorant albastru insolubil la barbotarea amoniacului gazos prin anhidridă ftalică topită, într-un vas de reacţie metalic, în timpul unui proces de formare a ftalimidei. Coloantul astfel obţinut a fost un produs cristalin, foarte stabil, care nu a pierdut metalul nici prin tratare cu acid sulfuric concentrat. Ulterior s-a demonstrat că aplicat sub formă de colorant de cadă vopseşte bumbacul în nuanţe albastre foarte rezistente.

Analizele structurale au demonstat că structura ftalocianinelor constă în patru nuclee de izoindol unite prin intermediul a patru atomi de azot, obţinându-se un sistem conjugat continuu, plan şi netensionat compus din 8 atomi de C şi 8 atomi de N. Metalul tranziţional (Cu, Ni, Co, Fe etc.) este plasat în interiorul sistemului, fiind legat covalent şi covalent-coordinativ în patru cicluri. [8, 471].



Ftalocianinele metalelor tranziţionale sunt substanţe albastre şi verzi, cristalizate, strălucitoare, insolubile în solvenţi organici, rezistente la temperaturi ridicate (sublimează, fără descompunere la 550-600ºC, în vid) şi stabile la tratamente hidrolitice.

Există şi ftalocianine ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase (Na, K, Mg, Ca, Ba), care conţin metalul sub formă ionizată şi se comportă ca nişte săruri. Compuşii sunt insolubili în solvenţi organici, stabili şi nevolatili, dar la tratare cu acizi sau apă se transformă în ftalocianina liberă de metal.

Pentru sinteza ftalocianinelor se pleacă de la anhidridă ftalică sau ftalonitril. Agentul de complexare este metalul ca atare sau o combinaţie acestuia (clorură, carbonat, sulfuraă, oxid). Procedeele de obţinere sunt pe cale uscată sau în solvent, continue sau discontinue, funcţie de natura produsului sintetizat.

Coloranţii ftalocianinici sunt utilizaţi la prepararea lacurilor şi vopselelor, cernelurilor tipografice, în pictură, la colorarea maselor plastice şi a cauciucului, la vopsirea şi imprimarea textilelor în nuanţe de albastru şi verde.

Partea II. Vopsirea fibrelor textile

Principalii *parametri ai procesului* de fixare a acestora pe materialele textile sint:
-temperatura,
-presiunea ,
-durata procesului
-compoziția flotei de vopsire.

Pentru caracterizarea flotei (solutiei sau suspensiei) de vopsire trebuie cunoscute urmatoarele date:

a) Raportul de flotă (modul) – se exprima in litru solvent / kg de fibra;

b) concentrația colorantului - se exprima procentual fata de masa fibrei (g/100 g)

c) concentrația altor adaosuri -se exprima de asemenea procentual fata de masa fibrei (g/ 100 g) sau in g/L de flota.

Frecvent, vopsirile se efectueaza din solutii sau suspensii apoase.

Vopsirea cu coloranți acizi

Coloranții acizi poseda in molecula grupe sulfonice (mai rar grupe carboxilice etc.),

- Sub forma de saruri de sodiu le confera acestora solubilitatea in apa .

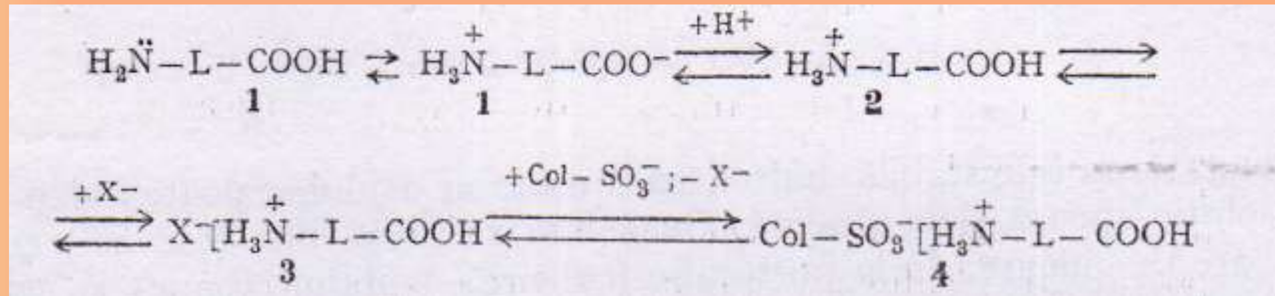
-Au proprietatea de a vopsi

- lâna,
- matasea naturala,
- pielea
- fibrele poliamidice

dintr-o baie acida (H_2S0_4, CH_3COOH, HCOOH etc.).

- Nu au afinitate pentru fibrele celulozice (bumbac, in, cânepa).

In cazul lânei procesul de fixare implica urmatoarele etape succesive:



- protonarea lânii **1** (L = rest de lâna) cu formarea unui compus cationic **2** in fibra ;

- migrarea anionilor X^- de la acidul in prezenta caruia se face vopsirea, cu formarea compusului ionic **3**;

- schimbul ionic intre anionul X^- și anionul colorat $Col\text{-}S0_3^-$, cu formarea compusului ionic 4 (sare) , care explica astfel fixarea colorantului.

Afinitatea (trecerea colorantului din flota in fibra și fixarea pe aceasta) in cazul coloranților acizi este invers proporttionala cu pH-ul.

Prezența unor saruri anorganice (NaCl, Na_2SO_4) in flota de vopsire are rolul de *a intirzia procesul de fixare (retardanți)*

-Sărurile retrogradeaza disocierea colorantului, in scopul realizarii unor vopsiri uniforme (cu o buna ,,egalizare").

Frecvent, retardarea procesului de fixare se realizeaza prin introducerea unor agenti tensioactivi cationici in flota

- sarea greu solubila a colorantului anionic cu agentul tensioactiv, datorita dimensiunilor sale mari, migreaza mai greu in fibra.

Parametrii tehnologici obişnuiţi ai procesului de vopsire cu coloranţi acizi sînt: *raportul de flotă* = 1 : 10 ... 1 : 50, *concentraţia colorantului* = 1,5—4%, *p*H-ul = 3—6 (asigurat prin adaosul de H_2SO_4, CH_3COOH, HCOOH etc. în concentraţie de 1—3%), *concentraţia adaosului de săruri* = 10—20%, temperatura = 60—100°C, *durata procesului* = 45—90 minute.

Vopsirea cu coloranți acizi cromatabili (cu mordat').

Acești coloranti poseda în molec ula în afara grupelor acide și unele unități structurale capabile să formeze complecți cu ionii metalelor tranzitionale (Cr, Fe, Al, Cu etc.), prin aceasta realizindu-se vopsiri mai rezist ente la lumina si tratamente umede.

- Vopsesc: lâna, matasea naturala fibre poliamidice

Colorantii acizi complexabili sint :
coloranti azoici(majoritatea),
coloranti alizarinici acizi etc.

Vopsirea se poate face în patru variante tehnologice:

1) fixarea prealabila a mordantutlui pe fibra textila urmata de vopsirea propriu-zisa.

- Cele doua operatii se executa din bai (solutii) diferite.

2) vopsirea materialului textil urmata de mordantare.

-avantajul folosirii unei singure bai,
-vopsirea in mediu slab acid pina la epuizarea acesteia
-După se face in tratarea cu ‚mordant" in aceeasi baie ;

3) vopsire cu mordantare concomitenta, din aceeași baie . Procedeul –metacrom (monocrom)

-se aplica la vopsirea linii din bai slab acide *(pH* - 6)

-Se folosesc numai cu unii coloranti monoazoici acizi mordantabili,

-Se folosesc mordanti speciali: $(NH_4)_2Cr0_4$, $(NH_4)_2Cr_20_7$,Na_2Cr0_4 + $(NH_4)_2S0_4$ etc

-*Important* formarea complexului de crom insolubil intre colorant și mordantul metacromic sa aiba loc cu viteza mica fata de vopsire și in nici un caz in baia de vopsire, ci pe fibra;

4) vopsirea cu coloranți metal-complecși pre-formați (coloranți premetalați).

-Unii coloranti acizi mordantabili se pot complexa in substanta – complecșii rezultati, fiind solubili in apa, se utilizeaza apoi la vopsire ca niște coloranti acizi.

-Functie de structura complexului format (raportul molar metal: colorant) și a materialului textil, vopsirea se face, dupa caz, din:

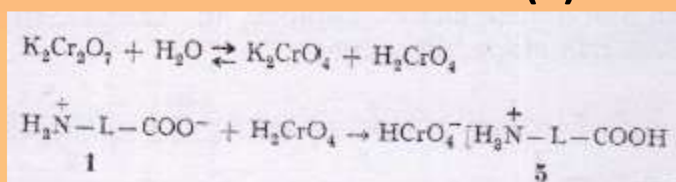
baie puternic acida *(pH* = 1,9 / 2, complecși 1: 1, lâna)

baie slab acida pina la neutra *(pH* 5-7, complecși 1: 2, lâna și poliamide).

Vopsirea cu coloranți acizi mordantabili prin prima metodă

În cazul primei variante, mordantarea lînii se face în mod curent cu $Na_2Cr_2O_7$ sau $K_2Cr_2O_7$ (1—3%) în mediu apos, slab acid — o mică cantitate de H_2SO_4 (0,5—1%) sau de acid formic (2%), lactic (1,5%), oxalic, tartric etc. — la 50...100°C, timp relativ lung (1—1,5 ore).

La tratarea linii (1) cu solutie de $K_2Cr_20_7$ la rece, acidul cromic rezultat prin hidroliza se leaga de grupele aminice ale linii sub forma de sare **(5) :**



$$K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows K_2CrO_4 + H_2CrO_4$$

$$\underset{1}{H_3\overset{+}{N}-L-COO^-} + H_2CrO_4 \rightarrow \underset{5}{HCrO_4^-[H_3\overset{+}{N}-L-COOH}$$

Sarea rezultata nu este stabila, hidrolizeaza ușor, acidul se poate indeparta de pe fibre printr-o spălare cu solutie apoasa slab alcalina.

Dacă se fierbe lina (cca 30 min) cu solutie de $K_2Cr_20_7$, are loc o schimbare de culoare, de la portocaliu (culoarea acidului cromic) la galben-verzui,

-Se formează o combinatie intre lâna și acidul cromic, stabilă, care nu poate fi descompusa decât prin tratare prelungita cu solutie de acid oxalic.

-Se formeaza un complex intre keratina și Cr^{3+}, provenit prin reducerea Cr^{6+}.

-oxidarea unei parti din lîna, în cazul in care mordantarea - in prezența H_2SO_4

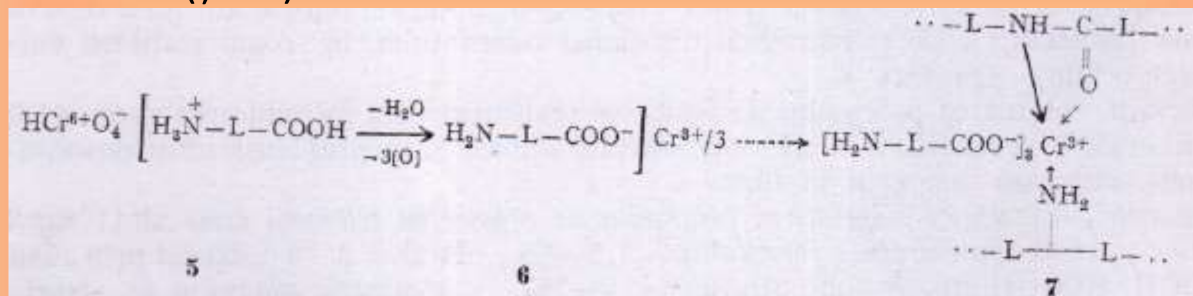
- are loc oxidarea unor punti cistinice din lâna,

-Hidroliza partiala prin fierbere a altor punți cistinice cu formare de mercaptoderivați care participă la reducere.

- Când se lucreaza in prezenta de acid formic, lactic, oxalic, tartric etc ., reducerea Cr^{6+} la Cr^{3+} se face pe seama acestora, numiti din acest motiv și ‚mordanti auxiliari", lina fiind astfel menajata .

Vopsirea linii astfel mordantate se face de obicei intr-o alta baie, in mediu slab

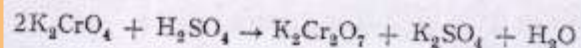
In complexul keratina-crom **7** exista legaturi electrovalente, stabilite prin intermediul grupelor carboxilice și legaturi covalent-coordinative, formate pe baza electronilor neparticipanti de la grupe NH_2 , NH, CO din lâna, fiind astfel satisfacuta cifra de coordinatie (șase) a cromului:



- Acidul adaugat la mordantare are rolul de a mentine pH-ul scazut, care favorizeaza fixarea unei cantitati mari de crom.

In caz contrar, alcalinitatea creata prin hidroliza dicromatului ar determina creșterea pH-ului, limitțndu-se astfel fixarea acidului cromic

- Acidul transforma cromatul (mai putin reactiv) In dicromat (mai reactiv):


$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Excesul de acid sulfuric poate degrada lâna.
Vopsirea lânii astfel mordantate se face de obicei intr-o alta baie, in mediu slab acid (0,5-1,2% CH_3COOH), la o concentratie a colorantului de *2,5*-3,5%, temperatura de 80-100°C și timp de circa 75 de minute.

La fixarea colorantului (formarea complexului colorant-crom-fibra) pot participa

-legaturi ionice colorant-lâna (dupa mecanismul vopsirii acide a lânii),

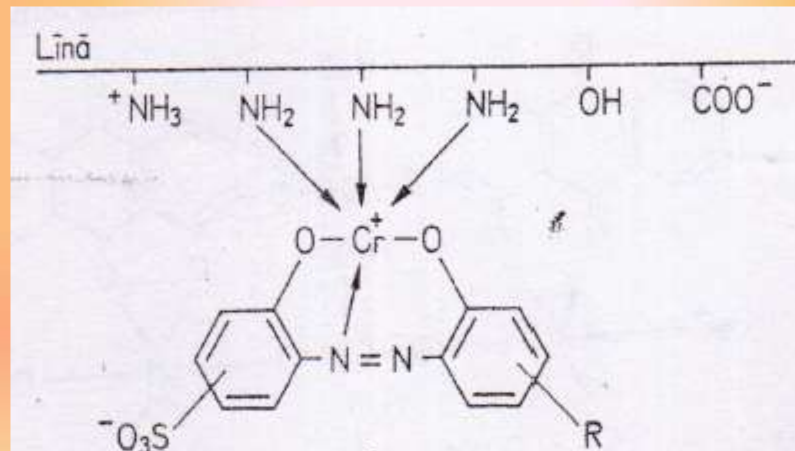
-legaturi covalent-coordinative keratina-crom,

-legaturi ionice keratina-crom (la gruparea carboxilica),

-legaturi ionice colorant-crom,

- legaturi covalent-coordinative colorant-crom

În modelul de mai jos se prezinta o posibilitate de fixare pe lâna mordantata prin cromarea-unui colorant *orto,* orto'-dihidroxiazoic acid, cu formare de complex 1: 1



Vopsirea cu coloranți cu mordant

Procedeul prezintă importanță in special pentru vopsirea bumbacului.

Pentru depunerea mordantului pe fibra, aceasta se trata cu solutie de sare a unui metal tranzitional și apoi cu o baza (hidroxid alcalin, lapte de var) pentru precipitarea hidroxidului metalic;

-se mai foloseau saruri ușor hidrolizabile (acetati, formiati, lactati etc.), care la incalzire depun pe fibra hidroxidul respectiv.
-*Cele* mai utilizate erau sarurile de Al, Cr, *Fe și*   intr-o masura mai redusa sarurile de Ni, Co, Cu, Zn, Sn.

-Dupa mordantare fibra se introducea intr-o baie încalzita conținând colorantul in suspensie fin dispersata sau in solutie, avind loc adsorbtia acestuia urmata de vopsire prin formare de complex cu mordantul.

Colorantii cu mordant sint : antrachinonici, azoici, nitrozo etc.

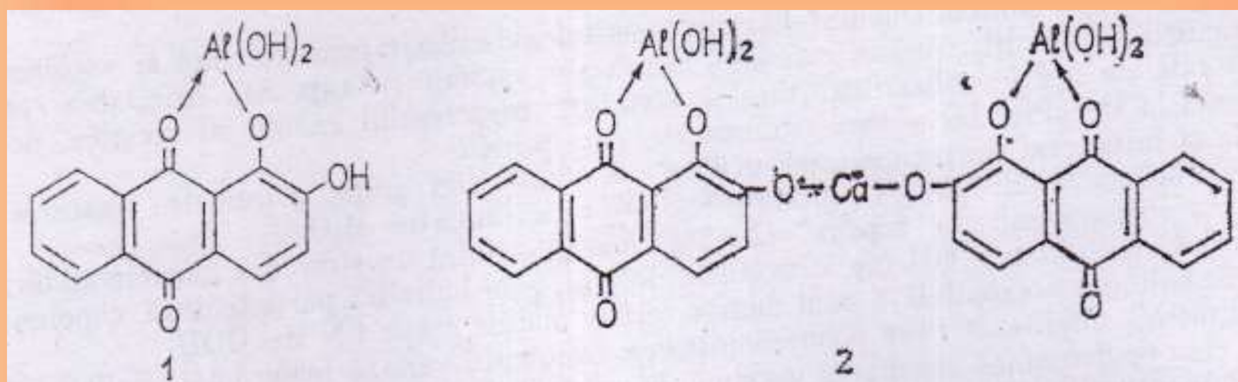
Importanță practica a prezentat in trecut vopsirea bumbacului cu *alizarină,* in special pe mordant de hidroxid de aluminiu, colorația rezultata fiind cunoscuta sub denumirea de „roșu turcesc".

Procesul tehnologic era destul de complicat și cuprindea șase operatii distincte:

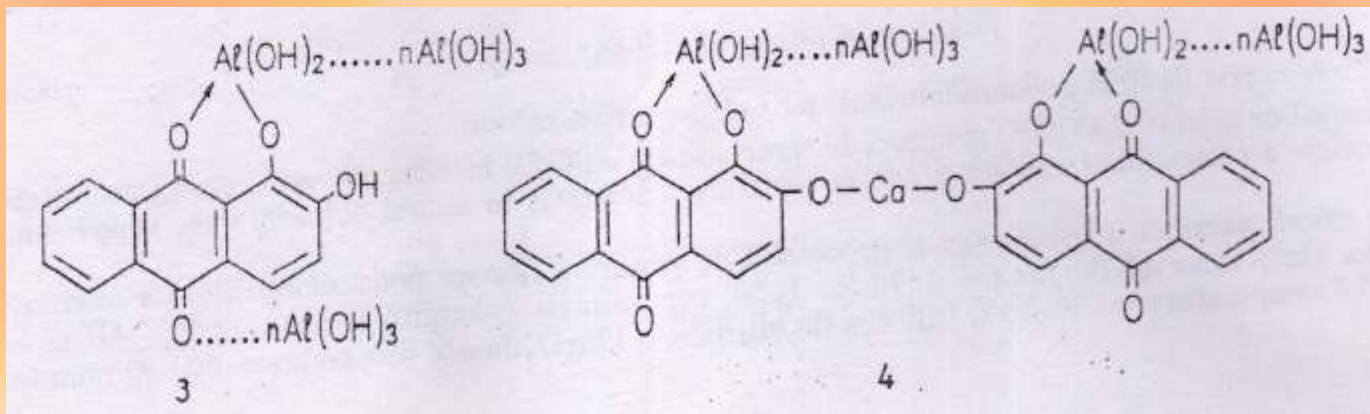
1) pregătirea bumbacului prin fierberea pânzei; .
2) îmbibarea bumbacului cu ulei de ‚roșu turcesc" (sau cu ulei rinced de masline, ulei de ricin sulfonat) și uscare;
3) impregnarea bumbacului cu solutie de acetat de aluminiu conținând in suspensie $CaC0_3$;
4) Vopsirea propriu-zisa cu alizarina, din suspensie apoasa;
5) aburirea materialului vopsit (la 100°C) pentru *avivarea coloratiei*, rezultând culori roșii vii, excepțional de frumoase ;
6) Sapunirea materialului textil colorat.

La procesul de fixare participa doua mecanisme care se desfașoara in paralel

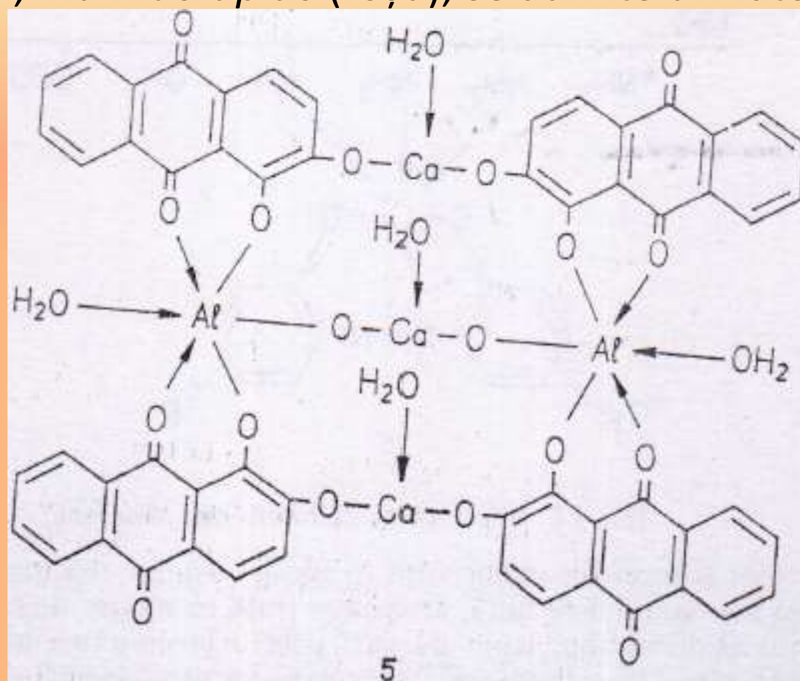
a) *Formarea lacului colorat* prin reacții stoechiometrice intre alizarina și mordant, de exemplu alizarinatul de aluminiu **(1) ș**i alizarinatul mixt de calciu și aluminiu **(2) :**



b) *Formarea alizarinatului de aluminiu bazic,* prin adsorbtie pe suprafata mordantului in exces , adica ,alizarinizarea" suprafetei hidroxidului de aluminiu cu formarea compușilor **3** și **4:**



Pentru colorantul final, numit *craplac* (roșu), se admite urmatoarea formula probabila (**5**):



Combinatia cu numai doua molecule de apa (legate la aluminiu) este neagra.

Vopsirile obtinute *cu craplac* sunt exceptional de *frumoase și rezistente la fierbere cu alcalii, spalat, lumina, clor* etc.

Cu toate acestea, datorita modului complicat de lucru, cu timpi lungi pentru fiecare operatie, vopsirea bumbacului cu alizarina a fost abandonata, mai ales dupa aparitia colorantilor de developare azoici și a colorantilor de cada, aplicati in prezent pe scara larga la vopsirea fibrelor celulozice.

Vopsirea cu coloranți bazici

Coloranții bazici sunt saruri solubile in apa, in care:
-cationul este colorat,
-anionul un rest de acid anorganic (clorhidric, sulfuric) sau organic (acetic, oxalic etc.) .

- In general sunt saruri de amoniu (cele mai multe cuaternare), imoniu, oxoniu sau sulfoniu

-Fac parte din diferite clase: azoici, di   și triarilmetanici, xantenici, acridinici, azinici, polimetinici etc.

- Vopsesc lâna și matasea naturala direct din baie slab acida, prin formare de sare intre cationul colorantului și   grupele carboxilice existente in proteine.

-Nu au afinitate pentru fibrele celulozice; pentru a putea fi vopsite cu coloranti bazici, acestea trebuie in prealabil mordantate prin tratare cu tanin și emetic (tartrat de Na sau K) și antimonil

-*Culorile* realizate *cu coloranjii bazici* sint foarte *frumoase,* dar *cu rezistențe relativ slabe, in special la lumina.*

0 categorie importantă de coloranti bazici o constituie cei utilizati la vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice, numiti *coloranți cationici* sau *bazici speciali*.

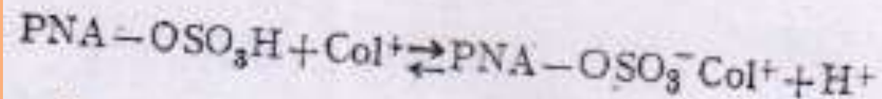
Afinitatea colorantilor cationici față de fibrele poliacrilonitrilice se datorează caracterului anionic, determinat de prezenta in structura a unor grupe acide, care provin:

a) de la inițiatorul de polimerizare utilizat (cca. 1%) – sunt grupe marginale, fixate la capatul macromoletulelor $S0_3H$, $OS0_3H$ (initiator persulfat $K_2S_20_8$), OH (initiator H_20_2);

b) de la comonomerii „de vopsire" (2-3%) folositi – intra in structura macromoleculei:
-$S0_3H$ (de la acidul vinilsulfonic),
-OH (de la acetatul de vinil prin hidroliza partiala dupa copolimerizare);

c) prin hidroliza accidentala a unui numar relativ mic de grupe CN la COOH.

„Aciditatea“ diferitelor fibre poliacrilonitrilice cunoscute variaza intre 3,2-4,3· 10^{-5} echiv. *g/g* de fibra, ceea ce determina cantitatea maxima de colorant care se poate fixa pâna la atingerea concentratiei de saturatie. Fixarea unui colorant cationic se face sub forma de sare, printr-un mecanism de schimb ionic; de exemplu:


$$PNA-OSO_3H + Col^+ \rightleftarrows PNA-OSO_3^- Col^+ + H^+$$

unde PNA - rest de fibra poliacrilonitrilica, iar Col^+ - cation colorat

Adaosul de acizi (CH3COOH) și uneori de saruri minerale (NaCl) in flota de vopsire regleaza viteza de disociere a colorantului cationic și viteza de fixare a acestuia, in scopul obtinerii unor vopsiri uniforme.

Parametrii tehnologici ai procesului de vopsire a fibrelor poliacrilonitrilice cu coloranti cationici sunt:
-raportul de flota 1: 10 ... 1: 50,
-Concentratia colorantului 1-2,5%,
-pH-ul = 2-5,5
-Temperatura 70-95°C (sub cea de vitrifiere a fibrei),
-durata procesului 60-90 minute.

Vopsirea cu coloranți direcți (substantivi)

Din punct de vedere chimic, *coloranții direcți* fac parte din clasa:
-colorantilor azoici (având minimum doua grupe azo in molecula), (majoritatea)
-stilbenici,
-tiazolici,
-ftalocianinici etc

-Sunt produse solubile in apa (au grupe sulfonice in molecula),
-utilizate in principal la *vopsirea bumbacuJui,*
-pot vopsi intr-o anumita masura și *lâna, matasea naturala, poliamidele, pielea.*

Aplicarea unui colorant substantiv pe materialul textil celulozic se face direct dintr-o solutie apoasa neutra sau slab alcalina (Na_2C0_3, $NaHC0_3$) a acestuia, din care este absorbit sub forma de particule coloidale.

Deoarece fixarea colorantului se face in forma neionizata, cu participarea mai mult a unor forte de natura fizica (forte van' der Waals, legaturi de hidrogen cu grupele hidroxilice libere din celuloza etc.), este necesara prezenta unor saruri (NaCl, Na_2S0_4) in solutia de vopsire care mentine sub forma de echilibru un numar mare de molecule nedisociate de colorant, favorizând epuizarea mai completa a baii.

Procesul de vopsire este influentat și de alti factori: concentrația colorantului in solutie, temperatura etc.

Pentru un colorant direct se impun urmatoarele caracteristici structurale:

- o forma liniara alungita, plana, a moleculei, pentru o mai buna apropiere de macromoleculele celulozei;
- existenta in molecula a unor grupe capabile sa formeze legaturi de hidrogen cu grupele hidroxilice din celuloza;
- Existenta unui sistem electronic conjugat in molecula, care favorizeaza stabilirea unor forte van' der Waals cu macromoleculele (plane) de celuloza.

Parametrii tehnologici obişnuiţi ai procesului de vopsire cu coloranţi direcţi sînt: raportul de flotă = 1:5 ...1:50, concentraţia colorantului = 1,5—4%, pH-ul = 7—7,5, concentraţia adaosului de săruri = 5—30%, temperatura = 40—100°C, durata procesului = 60—70 minute.

Vopsirile cu coloranti directi prezinta rezistente slabe la tratamente umede, avind loc o tendinta de detașare a acestora de pe fibra pâna la stabilirea unui echilibru (de concentrație) cu solutia.

Pentru marirea rezistentei la spalat, se efectueaza una din urmatoarele operatii:

a) diazotare pe fibră, când colorantul aplicat poseda o grupa NH_2 diazotabila, urmata de cuplare cu 2-naftol, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, meta-toluilendiamina etc.;

b) cuplare pe fibră cu sarea de diazoniu a 4-nitroanilinei, atunci când colorantul aplicat are o pozitie libera de cuplare;

c) tratare cu saruri metalice (de Cu, Cr) pentru complexare pe fibra, atunci când colorantul aplicat poseda in structura lui grupe capabile sa formeze complecși;

d) Tratare cu formaldehida;

e) tratare cu fixatori speciali baze organice cu moleculă mare, care formeaza saruri insolubile cu anionul colorantului aplicat.

Vopsirea cu coloranți de cada

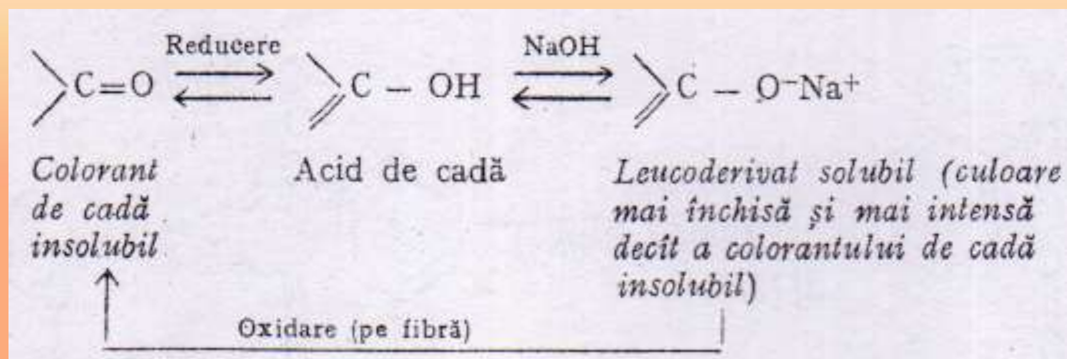
Din punct de vedere chimic aceștia pot fi:
-antrachinonici,
-policiclocetonici,
- indigoizi,
-tioindigoizi.

Sunt compuși neionici, insolubili in apa, cu caracter neutru și care contin in molecula cel putin o pereche de grupe cetonice (C=O), plasate in același ciclu sau in cicluri diferite, legte printr-un lanț cu numar par de atomi de carbon și duble legaturi conjugate.

Prin tratare cu agenti de reducere energici, (hidrosulfit de sodiu $Na_2S_20_4$, rongalită $HO\text{-}CH_2\text{-}S0_2Na \cdot 2H_20$) țn mediu apos alcalin ($NaOH$, Na_2C0_3), grupele cetonice se transforma in grupe enolice (CH-OH) și acestea in saruri de sodiu solubile in apă, numite *leucoderivați,* mai intens colorate și mai inchise la culoare decât compușii din care au provenit.
Leucoderivații prezinta substantivitate pentru materialul textil;

Prin oxidare (expunere la aer sau tratare cu agenti oxidanti $NaClO$ etc.) se reface apoi pe fibra colorantul insolubil initial, fixat rezistent pe aceasta.

Schematic, procesul poate fi reprezentat astfel:



Din cauza alcalinitatii mari a solutiei leucoderivatului, vopsirile cu astfel de coloranti se aplica curent pe materiale celulozice.
-fibrele proteice pot fi degradate de soluțiile fierbinti de NaOH.

In cazul în care reducerea colorantului se poate realiza intr·un mediu mai slab alcalin (carbonat alcalin sau amoniacal), iar vopsirea se poate efectua la o temperatura moderata, este posibila vopsirea din cada a lânii, mătasii naturale, mai rar a blanurilor;
In aceste cazuri se lucreaza in prezenta de gelatina sau clei, care functioneaza drept coloizi de protectie.

Factorii care influenteaza procesul de reducere sunt: temperatura, cantitatea de $Na_2S_20_4$, cantitatea de NaOH, concentratia colorantului in amestec, puritatea acestuia, timpul;
prin cre terea acestora se intensifica pericolul de suprareducere a colorantului, care se transforma in forme structurale cu substantivitate redusa pe fibra și greu reoxidabile.
Pentru operatia de reducere se lucreaza în conditii bine determinate, in prezenta unor adaosuri de substante inhibitoare (glucoza etc.) care diminueaza pericolul de suprareducere.

Funcție de proprietatile caracteristice ale colorantilor utilizati (sensibilitate, afinitate etc.) , care impun conditiile de pregatire a cadei acestora, variantele clasice de vopsire a fibrelor celulozice sunt caracterizate prin stabilirea unor temperaturi optime, a unor concentratii alcaline corespunzatoarei a unor adaosuri de sare anorganica. Se cunosc trei metode de vopsire, ale caror caracteristici sint prezentate in tabel, flota de vopsire avind de obicei raportul de 1: 5 ... 1: 20.

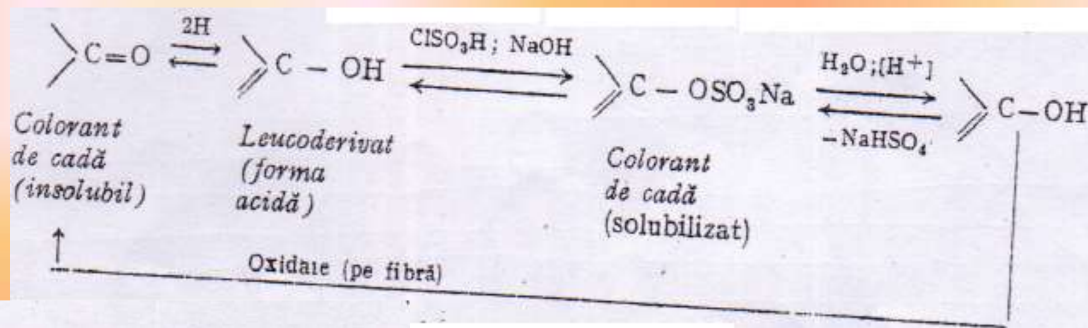
Metode de vopsire a celulozei cu coloranți de cadă

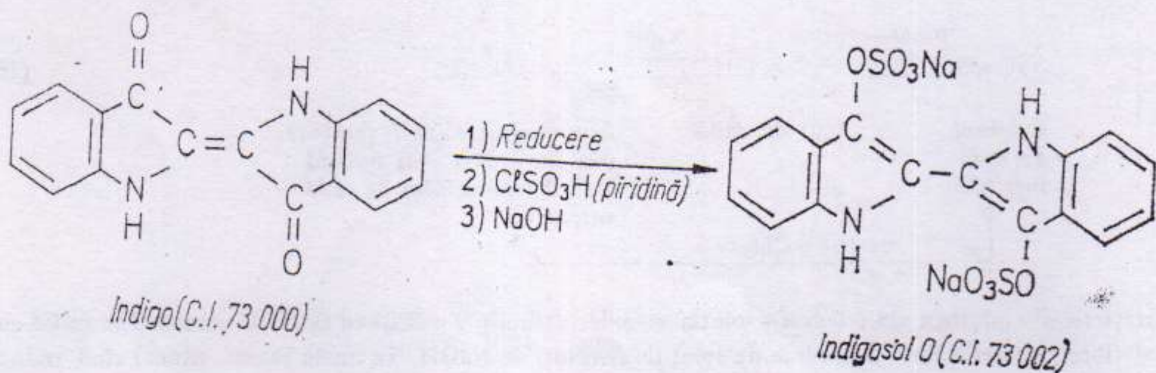
Metoda de vopsire	*Sensibilitate colorant*	*Afinitate colorant*	*Temperatura de vopsire* [°C]	*Soluție* NaOH 32,5% [ml/ l *flotă*]	$Na_2S_2O_4$ [g/l]	Na_2SO_4 [g/l]
La rece	Mărită	Scăzută	20–25	6–13	1,5–4	7,5–25
La temperatură moderată	Moderată	Medie	40–45	8–15	2–6,5	5–15
La cald	Mică	Mare	50–60	15–26	2,5–8	–

Dupa vopsire, materialul textil se clatește cu apa rece, se preseaza pentru indepartarea lichidului, se expune la aer pentru oxidare, se aciduleaza cu o solutie H_2S0_4 0,2% pentru neutralizarea urmelor alcaline, se spală cu apă, se săpunește fierbunte (soluție săpun 2-4 g/l) pentru îndepărtarea particulelor de colorant legate superficial, se spala din nou cu apa și se fierbe pentru *avivarea* colorației.

Varianta de vopsire cu *coloranți de cada solubilizați* (de tip Indigosol,Kubosol, Antrasol, Soledon etc., denumiri folosite dupa firma producatoare), care sint ***saruri de sodiu ale esterilor semisulfurici ai leucoderivatilor colorantilor de cada***, solubile in apa, din care prezinta substantivitate pentru fibrele celulozice și proteice. Procedeul general de obtinere a acestora consta in tratarea leucoderivatului anhidru al colorantului (obtinut printr-o anumita metoda) cu acid clorsulfonic in mediu de piridina, urmata de tratarea cu hidroxid de sodiu pentru transformarea esterilor semisulfurici formati in saruri de sodiu.

Vopsirea se efectueaza din solutie apoasa, la 30-50°C, cu adaos de sare pentru o mai buna epuizare a baii, dupa care materialul se trateaza cu o solutie diluata de H_2S0_4 și $NaN0_2$ (pentru celuloza) sau $K_2Cr_20_7$ (pentru lâna); aciditatea produce hidroliza esterului, iar oxidantul (acidul azotos, acidul cromic) transforma leucoderivatul in colorant insolubil care ramine fixat rezistent în fibră.





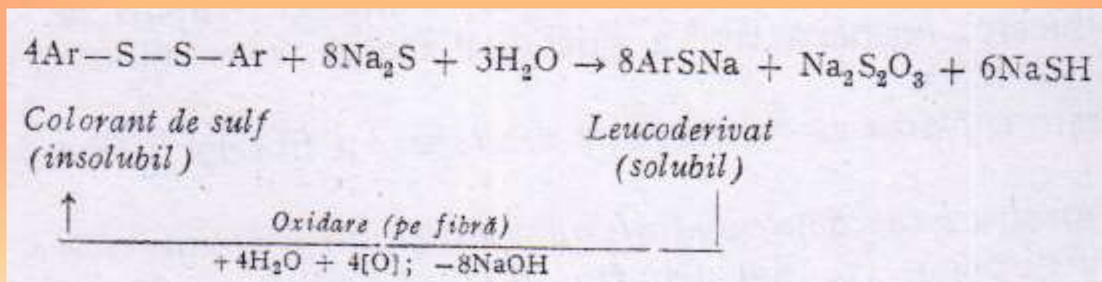
Vopsirea cu coloranți de sulf

Structura chimica a coloranților de sulf nu este pe deplin elucidata, cunoscindu-se doar natura cromoforilor lor și a anumitor fracțiuni din molecula;

- Conțin catene (punti) de sulf intre diferitele parti ale moleculei.

C oloranții de sulf sunt produse insolubile in apa și solventi organici, care prin tratare cu solutii apoase diluate de sulfura de sodiu (sau alti agenti reducatori in mediu alcalin) se reduc prin ruperea puntilor de sulf și trec in derivati solubili in apa (tiofenolați de sodiu, numiti *leucoderivați),*
-Au substantivitate pentru fibrele celulozice ;
-ulterior, prin expunerea la aer a materialului vopsit sau prin tratare cu agenti oxidanti se reface pe fibra colorantul insolubil initial, care ramine fixat rezistent pe aceasta.

Schematic, procesul descris se poate reprezinta in felul urmator:


$$4Ar-S-S-Ar + 8Na_2S + 3H_2O \rightarrow 8ArSNa + Na_2S_2O_3 + 6NaSH$$

Din cauza alcalinitatii baii de vopsire colorantii de sulf se utilizeaza la vopsirea materialelor celulozice,

-fibrele proteice sunt atacate de solutia de Na_2S.

-Pentru vopsire, colorantul se tra teaza cu solutie apoasa fierbinte de Na_2 S, apoi solutia rezultata se introduce in baia de vopsire.

-În general se folosește un ușor exces de sulfură pentru a compensa pierderile prin oxidare în aer. Dacă excesul e prea mare colorantul e reținut în baia de vopsire și nu migrează în fibră.

Parametrii obișnuiți ai procesului de vopsire sînt: raportul de flotă = 1 : 4 ... 1 : 30, concentrația colorantului 2—10%, concentrația Na_2S = 2 g/l, adaos de sare (NaCl, Na_2SO_4, pentru o mai bună epuizare a băii) = 5—20%, temperatura de vopsire = 50—100°C, durata procesului = 45—75 minute; se cunosc variante în care flota de vopsire conține 1—2% Na_2CO_3, pentru mărirea solubilității leucoderivatului, în scopul unei egalizări mai bune. După vopsire, materialul se expune la aer pentru oxidare, apoi se spală. Prin modul de aplicare, coloranții de sulf sînt asemănători coloranților de cadă.

Vopsirea cu coloranți de developare azoici (Coloranți de gheață)

-acești coloranti sunt produse insolubile,
- se obtin direct pe fibra sub forma de pigmenti fixati rezistent in spatiile intermicelare ale acesteia,
-prin tratarea succesiva sau concomitenta a materialului textil cu o componenta de cuplare (un *naftol*) și o componenta diazotata (sarea de diazoniu a unei amine aromatice, numita *baza rezistenta*).
-developarea coloratiei prin cuplare are loc la rece, in prezenta ghetii, aceste produse sint denumite și *colonanți de gheata.*
-vopsirile realizate acopera o gama variata de culori, au rezistente foarte bune la spalat,
-se aplica in principal pe materialele celulozice și doar intr-o mica masura pe lâna, matase naturala, fibre poliamidice și fibre poliesterice.

Procesul de vopsire pe bumbac, in și viscoza cu coloranti de developare cuprinde trei etape.

a) *Solubilizarea naftolului* datorita insolubilității in apa acesta se ampasteaza cu ulei de ricin sulfonat sau cu un alt agent tensioactiv anionic, apoi se trateaza cu solutie de NaOH 60% , transformându-se in naftolat de sodiu, relativ solubil.

Operatia se efectueaza la cald sau la rece, cu adaos de alcool etilic. In unele cazuri se adauga formaldehida care impiedica hidroliza naftolatului de sodiu.

b) Fixarea naftolatului de sodiu pe fibrele celulozice - se face in conditiile unei vopsiri substantive, din solutie de concentratie *5*-20%, la *25*-60°C, in prezenta unei cantitati relativ mari de NaCl sau Na_2S0_4 *(20 - 50* g/l) datorita substantivitatii scăzute a naftolatului.

Deoarece fibra textila nu extrage decât o parte din naftolat, de obicei se lucreaza dupa procedee continue, flota de impregnare fiind alimentata continuu cu naftolat, corespunzator celui consumat.

Materialul impregnat se stoarce pentru indepartarea in cea mai mare parte a solutiei aderente, care la cuplare ar forma pigment nelegat de fibra.

c) Developarea colorației - materialul impregnat se introduce intr-o baie cu solutia rece a unei sari de diazoniu, conținând CH_3COOH sau $Al_2(S0_4)_3$ pentru neutralizarea alcalinitatii (NaOH) aduse de pânza naftolata;
cuplarea pe fibra are loc rapid.

Materialul astfel vopsit se spala cu apa și apoi se fierbe cu solutie de sapun (sau detergent) pentru îndepărtarea pigmentului nefixat in fibra și avivarea coloratiei; final, se spala din nou cu apa și se usuca.

Solutia din baia de cuplare se completeaza cu sare de diazoniu corespunzator celei consumate și se refolosește la o noua developare.

Vopsirea cu coloranti de developare se practica intr-o masura insemnata prin tehnica imprimării. Pentru aceasta se impregneaza pânza textila (bumbacul) cu naftolat de sodiu și se usuca. Se imprima apoi modelul cu paste aglutinante din amidon, alginati, guma arabica etc. (pentru a împiedica ,migrarea" culorii dupa developare) care conțin și solutia sarii de diazoniu, rezultind astfel figuri colorate diferit, in functie de „bazele" utilizate.
In locurile neimprimate (nevopsite) ramâne naftolatul care se indepartează prin spalarea tesaturii cu soluție de sapun.

Se impune ca la imprimare naftolatul sa aiba o substantivitate redusa fata de cea pe care trebuie sa o posede la metoda de vopsire descrisă anterior.

Exista și procedee de *imprimare directa,* care constau in amestecarea naftolatului de sodiu cu o sare de diazoniu stabilizata și inactivata, urmata de inglobarea acestora intr-o pasta aglutinantă cu care se imprima tesatura textila. Aceasta este supusa apoi procesului de „vaporizare" (trecere printr-o atmosfera fierbinte umeda, continind vapori de HCOOH sau CH_3COOH) care determina producerea formei active a sarii de diazoniu, care cupleaza rapid cu naftolatul prezent formind colorantul pe fibra.

In ceea ce privqte *vopsirea cu coloranți de developare* a fibrelor poliamidice și poliesterice, principalele *etape* sunt:
a) fixarea prin dizolvare concomitenta in fibra a naftolului) și aminei libere, in conditii analoage vopsirii cu coloranti de dispersie;
b) diazotarea pe fibra a aminei, prin tratare cu o solutie de HCl și $NaN0_2$;
c) cuplarea, determinata prin introducerea fibrei intr-o solutie slab bazica .

Vopsirea cu coloranti de oxidare

Coloranții de oxidare deriva de la unele amine aromatice, care aplicate pe fibrele celulozice (mai rar blana, piele, par etc.) și sub actiunea unor agenti de oxidare formeaza direct pe acestea produse de condensare colorate, cu structura azinica, avind *proprietafi remarcabile* in ce privește *puterea de colorare* și de *fixare pe fibra,* precum *rezistențe tinctoriale superioare.*

Dintre aminele utilizate cea mai importanta este anilina, pe baza careia se obține cel mai important, vechi și ieftin colorant din aceasta categorie *Negrul de anilină*;

-alte amine sunt: *orto,. meta* sau para-toluidina, para-fenilendiamina, 1-metoxi-2,4-fenilendiamina, 4-aminofenolul etc.

Agenți de oxidare: $NaCl0_3$, $KCl0_3$, $Na_2Cr_20_7$, $CuCl_2$ etc.

Catalizatori: $CuS0_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, NH_4V0_3

Developarea colorantilor de oxidare pe materialul textil se poate face prin procedee de *vopsire* sau de *imprimare.*

În cazul vopsirii bumbacului cu *Negrul de anilina*

-se impregneaza tesatura cu o solutie apoasa continând in anumite proportii anilina, clorhidrat de anlilina, clorat de sodiu și ferocianura de potasiu,

-se usuca in conditii moderate,

-se developeaza prin trecere inceata printr-o camera calda (40°C) și umeda.

-Final, materialul de culoare verde se trece printr-o solutie diluata continind $Na_2Cr_20_7$ si H_2S0_4 pentru definitivarea oxidarii si developarea culorii negre, apoi se spala și se sapunește.

Imprimarea se face introducind intr-o pasta aglutinanta componentele mai sus mentionate, care se aplica pe materialul celulozic, se usuca și se developeaza prin „vaporizare" la 100°C.

Vopsirea cu coloranți de dispersie

Din punct de vedere chimic acești coloranti fac parte din diferite clase (azoici, antrachinonici, azometinici etc.), fiind creati initial pentru *vopsirea* primelor *fibre hidrofobe tip* matasea acetat de celuloza, utilizati apoi si pentru *fibrele sintetice moderne* poliesterice, poliamidice, poliacrilonitrilice.

Coloranții de dispersie sunt produse aproape insolubile in apa, care *vopsesc fibrele artificiale sau sintetice din suspensii apoase fin dispersate,* marimea particulelor variind intre 2-4 μ, in prezenta unor *agenți de dispersie* (substante tensioactive anionice, cu afinitate pentru materialul textil și care mentin totodata starea fin dispersata: Dispersil, Tamol, Nekal; alcooli grași sulfatati etc.) și a unor *acceleratori de vopsire;* numiti și „carrier'' (salicilat de metil, rezorcina, para-fenilfenol, alcool benzilic; triclorbenzen etc); care au rolul de a gonfla fibra, ușurând astfel difuzia colorantului din baie printre macromoleculele fibrei.

-*Coloranții de dispersie* trebuie sa prezinte o mica solubilitate in apa (asigurata de prezenta in molecula a unor grupe hidrofile: NH_2, OH, $NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}0H$, OR, $S0_2CH_2CH_20H$ etc.) necesarii. vopsirii. Optimul variaza intre 0, 1- 10 mg/l, la 80°C.

Procesul de vopsire este influentat de gradul de dispersare al colorantului. Operatia se efectueaza de obicei prin macinarea precipitatului umed de colorant sintetizat, in amestec cu agentul de ·dispersie, in mori coloidale (cu bile). Produsele ultradisperse au o marime medie de 1 μ.

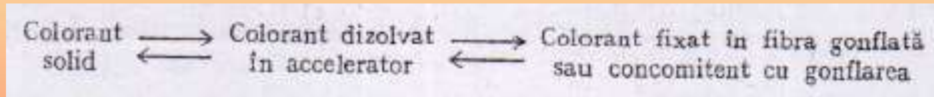
Procesul tehnologic de aplicare constă in tratarea materialului textil cu dispersia apoasa de colorant, la temperaturi cuprinse intre 60 - 95°C, in functie de natura fibrei, timp de 45 60 minute. In cazul fibrelor poliesterice, din cauza structurii cristaline compacte a acestora se lucreaza in vase inchise, la 120 -130° și suprapresiune corespunzatoare (2,5 at), timp de 30-60 minute, când legaturile rigide ale fibrei sunt slabite, fiind astfel ușurata patrunderea colorantului in fibra. În procedeul modern „Termosol" se lucreaza la temperaturi care variaza intre 190-215°C (sub punctul de topire al colorantilor utilizați), timp de câteva secunde.

Explicarea mecanismului procesului de vopsire al fibrelor hidrofobe cu coloranti de dispersie este destul de dificila, deoarece in dispersiile apoase folosite exista un echilibru intre colorantul nedizolvat și solutia de concentratie nedeterminata. Din numarul mare de ipoteze emise in aceasta privință, trei sunt mai importante:

1) Se considera ca vopsirea consta in dizolvarea colorantului solid, din suspensia apoasa fin dispersata, in fibra textila hidrofoba, gonflata de accelerator. Argumentul principal in favoarea acestei ipoteze consta in determinarea dependentei liniare între cantitatea de colorant din solutie și vopsire, fiind respectata astfel legea lui Henry.

2) Dupa o alta ipoteza, se considera ca vopsirea propriu-zisa are loc cu micile cantitati de colorant trecute in solutie, iar din rezerva mare de colorant aflata in suspensie trec treptat noi cantitati din acesta in solutie, cu restabilirea echilibrului pâna la epuizarea băii. Baza experimentala a acestei ipoteze consta in dependenta directa a afinitatii colorantului de solubilitatea acestuia. Produsele total insolubile in apa nu pot vopsi sub forma de coloranti de dispersie, iar cele care au o solubilitate prea mare determina o scadere a epuizarii baii de vopsire.

3) Se mai considera ca vopsirea ar avea loc prin solubilizarea intermediara a colorantului in acceleratorul de vopsire, conform echilibrelor:



Pentru aceasta ipoteza pledeaza faptul ca toti colorantii de dispersie buni prezinta o solubilitate ridicata in agentii de gonflare.
Teoria unanim acceptata in prezent consta in dizolvarea colorantilor de dispersie in fibrele hidrofobe, având loc astfel formarea unor solutii de tip solid-solid.

În privinta *mecanismului procesului de fixare* al colorantilor de dispersie pe materialele hidrofobe, sunt luate in consideratie urmatoarele ipoteze:

1) posibilitatea de formare a unor legaturi de hidrogen intre grupele auxocrome din colorant și grupele carbonilice (acetilceluloza, fibrele poliesterice), amidice (fibrele poliamidice) sau nitrilice (fibrele poliacrilonitrilice) ale fibrei textile respective;

2) Interactiuni dipol-dipol intre colorant și fibra, datorita structurii polare a moleculei colorantului de dispersie;

3) fixarea colorantului prin forte van' der Waals. Acestea pot interveni mai ales la vopsirea fibrelor poliesterice, in a caror structura se intilnesc repartizate cu regularitate, pe toata lungimea fibrei, nuclee aromatice; se explica astfel rezistentele superioare ale colorantilor de dispersie pe fibrele poliesterice fata de celelalte fibre hidrofobe.

Vopsirea cu coloranti reactivi

Un *colorant reactiv* se poate defini ca fiind un colorant care in conditiile de aplicare intra in combinatie chimica cu substratul, având loc formarea unei legaturi covalente cu acesta.

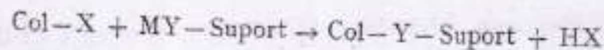
Din punct de vedere chimic colorantii reactivi pot apartine oricărei clase structurale și se aplica in mod curent fibrelor celulozice, mai putin celor proteice și poliamidice sintetice (din cauza unor dificultati care intervin in procesul de fixare, cu efecte nefavorabile asupra rezistentelor și uniformitatii vopsirilor)..

Clasificarea colorantilor reactivi se face dupa sistemul reactiv existent in molecula.

1)Coloranți care conțin atomi de halogen reactivi legati de un rest provenind de la clorura de cianuril, tetraclorpirimidina, cloracetil sau bromacetil derivati etc, capabili sa se inlocuiasca prin substituitie nucleofila in reactie cu suportul textil.

2) Coloranți cu grupe reactive nesaturate care pot da aditii nucleofile: derivati vinilsulfonici (Col $S0_2$- $CH=CH_2$) , vinilsulfonamidici (Col-$S0_2NH-CH=CH_2$), acrilamidici (Col-$NHCO-CH=CH_2$) ; in aceasta categorie intra și colorantii continând resturi de heterocicli cu cicluri tensionate, capabili sa participe ușor prin desfacerea acestora la reactii de aditie cu unele grupe funcționale din macromolecula suportului: derivatii etileniminici etc.

Vopsirea cu coloranti continând atomi de halogen reactivi in moleculă. Produsele de acest fel *vopsesc fibrele celulozice* in mediu bazic și pe cele proteice in mediu slab bazic sau uneori slab acid. Procesul de fixare are loc prin reacție cu grupele functionale caracteristice ale suportului dupa urmatorul model general:

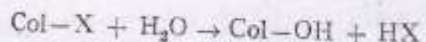


$$Col-X + MY-Suport \rightarrow Col-Y-Suport + HX$$

unde X= Cl, Br, Y=0 (celuloza), NH,0 și S (fibre proteice) și M = H, Na (celuloza) ,
H (fibre proteice)

În moleculele colorantilor reactivi din această categorie există întotdeauna grupe sulfonice sau carboxilice, care sub forma de saruri de sodiu le asigura solubilitatea in apă.

Paralel cu reactia principala de fixare arătată poate avea loc, in functie de conditiile de lucru (alcalinitate marita, temperatura prea ridicata etc.) și hidroliza partiala, nedorita, a colorantului:

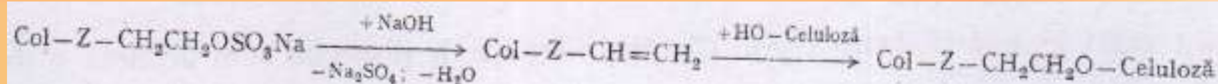


$$Col-X + H_2O \rightarrow Col-OH + HX$$

Compusul rezultat prin hidroliza nu poate participa la fixarea reactiva, ci se comporta pe fibrele celulozice ca un colorant substantiv, iar pe cele proteice ca un colorant acid, care se indeparteaza greu prin spalare finala producind astfel o „murdarire" a vopsirii reactive.

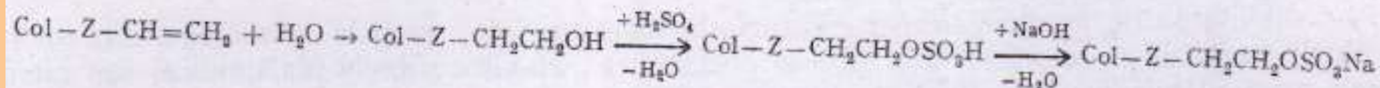
S-a stabilit insa ca din punct de vedere cinetic viteza reactiei de fixare reactiva este de 2000-6 000 de ori mai mare decât a celei de hidroliza, deci conducind procesul in conditii corespunzatoare se pot realiza vopsiri reactive calitativ superioare.

Vopsirea cu coloranti continând grupe reactive nesaturate in molecula. Aceste produse *vopsesc preferential fibrele celulozice.* Forma comerciala obișnuita este cea de sare de sodiu a esterilor monosulfurici ai derivatilor β-hidroxietilsulfonici ($Col\text{-}S0_2CH_2CH_20S0_3Na$), N-β-hidroxietilsulfonamidici ($Col\text{-}S0_2NHCH_2CH_20S0_3Na$) sau N- β-hidroxietilcarbonilici ($Col\text{-}NHCO\text{-}CH_2CH_20S0_3Na$) corespunzatori, prin care se asigura solubilitatea in apa și generarea in mediul slab alcalin de vopsire a formei care reactioneaza cu fibra. Procesul de fixare reactiva are loc astfel:



unde Z= $S0_2$, $S0_2NH$ sau NHCO.

Intermediarul vinilic ($Col\text{-}Z\text{-}CH{=}CH_2$) poate participa intr-o mică masura la aditia apei, producând un derivat hidroxietilic ($Col\text{-}Z\text{-}CH_2CH_20H$) insolubil in baia de vopsire. El poate fi valorificat ulterior, dupa separare, prin esterificare cu acid sulfuric urmata de tratare cu hidroxid de sodiu, pentru refacerea colorantului initial:



Parametrii tehnologici obișnuiți ai procesului de vopsire cu coloranții reactivi sînt: raportul de flotă = 1:25 ... 1:50, concentrația colorantului =1—4%, pH-ul=8—11 (asigurat prin tamponare continuă cu soluție de NaOH sau Na_2CO_3), concentrația adaosului de sare (Na_2SO_4, NaCl)=30—100 g/l, temperatura de vopsire =20—85°C, durata procesului =45—80 minute.

Se are in vedere faptul ca pH-ul și temperatura de vopsire depind de sistemul reactiv al colorantului, fiind de exemplu de valori mai scazute la colorantii cu rest triazinic fata de cei vinilsulfonici.

Vopsirea cu pigmenți organici

Din punct de veclere chimic *pigmenții organici* fac parte din diferite clase (azoici; antrachinonici, ftalocianinici, indigoizi, tioindigoizi etc.), fiind de diferite tipuri: produse insolubile in apa neavind grupe solubilizante in molecula, lacuri de coloranti anionici (saruri de calciu, bariu) , lacuri de coloranti cationici (saruri ale colorantilor bazici cu acizi anorganici complecși (fosforwolframic, fosformolibdenic etc.), complecși metalici etc.

Pigmenții sunt produse intens colorate, insolubile in apa și solvenți organici, care in stare fin divizata sunt incorporate in diverse materiale (mase plastice, cauciuc, linoleum etc.) sau aduse pe suprafata unui suport (natural sau sintetic) dintr-o suspensie intr-un mediu lichid, prin aplicare, cu pensula, stropire, cufundare sau imprimare.

Mediul lichid care servește drept liant poate fi un ulei sicativ, o solutie de rașina naturala sau fenolica intr-un solvent volatil, o solutie sau suspensie apoasa a unei substante care lipește particulele de pigment (dextrina, caseina, silicat de sodiu etc.) .

De cele mai multe ori pigmentii organici se amesteca cu *substanțe de diluare sau de umplutura anorganice* (alb de zinc, cretă, caolin, hidroxid de aluminiu, sulfat de calciu, de bariu etc.), numite substraturi, care au rolul de a scoate in evidenta culoarea, in sensul ca aceasta apare mai vie.

In cazul *imprimării* pasta contine: *pigmentul macinat fin* (in mori coloiale, marimea particulelor fiind de aproximativ 0,3 μ) , *aglutinanți* (benzine grele emulsionate in apa în prezenta unor emulgatori (de obicei amine polietoxilate și metilceluloza sau alginat de sodiu) și *lianți* (rașini de tip acrilic dispersate in apa etc.) .
Procesul implica urmatoarele etape :
- depunerea pastei colorante pe suprafata suportului textil;
- fixarea, prin reticularea termica a liantului la 100-160°C in decurs de 2-3 minute (în unele cazuri se aplica procedeul prin „aburire");
-spalarea și sapunirea materialului (se aplica in unele cazuri).

Pelicula formata astfel, aderenta la fibre include și particulele de pigment. La procesul de fixare participa forte de atractie intermoleculara, forte de adsorbtie fizica și legaturi de hidrogen, dar se pot forma și legaturi chimice covalente mijlocite de grupele reactive din substanta peliculogena. Pelicula termofixata trebuie sa aibă însusiri elastice intre 0-200°C, tinind seama de necesitatile tehnologice de prelucrare și utilizare a textilelor, iar pigmentii utilizati trebuie sa aiba putere de acoperire si sa se intinda uniform pe suprafetele vopsite, sa fie rezistenti la alcalii si acizi, la lumina si sublimare.

Vopsirea și imprimarea cu pigmenți prezinta o serie de avantaje fata de ceilalti coloranti: sunt eliminate problemele privind compatibilitatea colorant-suport, se pot vopsi cu același pigment tesaturi mixte - din fibre cu comportari tinctoriale diferite etc.

Cu toate acestea, aplicarea vopsirii cu pigmenți este limitata de tușeul relativ aspru pe care il capata fibra textila.

Partea III. Lacuri și vopsele

Lacurile sunt soluții ale unor substanțe organice nevolatile, capabile să formeze , după aplicare pe un suport o peliculă aderentă și compactă.
-Din aceiași categorie fac parte și produsele care conțin dispersate adaosuri colorate sau necolorate de material de umplutură și pigmenți. În acest caz produsele se numesc *vopsele*.

Prin aplicarea unor straturi subțiri de substanțe organice, obiectele tratate trebuie să capete rezistență deosebită la acțiunea diverșilor agenți corozivi (ex. Umiditate , oxigenul din aer, bioxidul de carbon, substanțe chimice etc.)

Istoric

-picturile rupestre descoperite la Altamira (Spania) şi Lascaux (Franţa), arată că pigmenţii principali utilizaţi de către artiştii din paleolitic s-au bazat pe oxizi de fier şi mangan.
-oferă cele trei culori fundamentale găsite în cele mai multe picturi rupestre, şi anume negru, roşu, galben şi, nuanţe intermediare obţinute prin combinarea lor.
- au mai fost utilizate carbonul din lemn ars, carbonatul de fier galben, şi creta.

Pigmenţii au fost mojaraţi până la obţinerea unei pulbere fine, probabil, au fost amestecaţi cu apă, măduvă osoasă, grăsimi animale, albuşul de ou, zaharuri vegetale, pentru a forma vopsele. Ei au fost aplicaţi prin "tamponare" cu ajutorul degetelor sau cu perii făcute grosolan din păr, blană de animale sau muşchi de copac.
Aceste vopsele au durabilitate foarte scăzută, lianţii servind doar pentru a lipi pigmenţii de peretii pesterii.

Egiptenii au dezvoltat arta de vopselelor în perioada circa 3000-600 î.Hr.
Ei au dezvoltat o gamă mai largă de culori care a inclus
-albastru, lapis lazuli (un cristal mixt sulfură de sodiu-silicat de sodiu) şi azurit (similar chimic cu malachitul).
-Ocrul roşu şi cel galben (oxizi de fier),
- piment galben (trisulfit de arseniu),
-malachit verde (carbonat de cupru bazic),
-negru-funigine de lampă,
-gips alb (sulfat de calciu)

-Primul pigment sintetic, cunoscut azi ca Albatru Egiptean, a fost produs în urmă cu aproape 5000 de ani: obţinut prin calcinarea leşiei (Na_2SO_4) cu carbonat de sodiu, malachit, siliciu la o temperatură peste 830°C.
-Egiptenii au dezvoltat primii pigmenţi pentru lacuri. Acestea au fost pregătite prin precipitarea coloranţilor organici solubili pe o bază anorganică (minerală) şi "aranjarea" ei chimică pentru a forma un compus insolubil.
-De exemplu, o vopsea roşie se obţine din rădăcini de roibă.
-Răşinile folosite au fost aproape toate gume şi ceruri naturale care au fost aplicate în formă topită ca solvenţi.
-Se foloseau şi uleiuri sicative, cum ar fi cele din seminţele de in erau cunoscute, dar nu există nici o dovadă că acestea au fost utilizate în vopsele.

Grecii şi romanii în perioada de 600 î.e.n.-400 e.n au apreciat că vopseaua avea rol dublu: cel de a păstra şi de a decora obiectele.

Lacurile transparente ce încorporează uleiuri sicative au fost introduse în această perioadă.

- Valoarea de protecţie a uleiurilor sicative nu a fost recunoscută în Europa până în secolul XIII.
- În timpul Evului Mediu multe picturi, în special cele pe lemn, au fost protejate prin lăcuire.
- Lacurile au fost obţinute prin dizolvarea răşinilor adecvate în ulei fierbinte de in, cânepă, sau de nuc, dar toate tind să se întunece cu timpul.

- În anul 1833, JW Neil sfătuieşte ca fabricanţii de lacuri să aibă întotdeauna un asistent prezent în timpul procesului de obţinere a lacului, pentru siguranţă. "Nu face nimic în grabă sau agitat .. . o persoană nervoasă sau fricoasă nu este potrivită să fie un producator sau asistent, şi cel mai mare număr de accidente au loc fie din grabă, frică sau beţie ".

- Albastrul de Prusia, primul pigment artificial, a fost descoperit în 1704.

- Utilizarea terebentinei ca solvent pentru vopsele a fost descrisă pentru prima dată în 1740.

- Agenţi de uscatare metalici, pentru accelerarea uscării uleiurilor vegetale, a intrat în folosinţă în jurul anului 1840.

• Baza formată din răşină de formaldehidă a fost pusă la punct între 1850 şi 1890, deşi nu a fost folosite pentru vopsele până în secolul al XX-lea.

•Tot în 1877 a fost descoperit că nitroceluloza ar putea forma un material plastic sau de film utilizabil în condiţii de siguranţă, prin plastifiere cu camfor, dar nu a fost folosit în vopsele până după primul război mondial. Mari cantităţi de nitroceluloză au fost fabricate pentru explozibili în timpul războiului. La sfârşitul războiului, prin scăderea cerinţei de explozivi, a fost necesară găsirea de pieţe de desfacere alternative pentru nitroceluloză, iar producţia de masă de autoturisme a creat condiţiile de piaţă necesare.

•Noi substanţe colorate, fabricate sintetic, au devenit disponibile.

• În 1918 a fost introdus un nou pigment alb, dioxidul de titan, care a fost înlocuit complet albul de plumb. Dioxidul de titan a îmbunătăţit gadul de alb şi capacitatea de "acoperire" a vopselii, dar atunci când a fost introdus iniţial a contribuit la descompunerea mai rapidă a vopselelor în care a fost utilizat din cauza fotoactivităţii sale.

•Cele mai recente tendinţe cu privire la evoluţia vopselelor sunt legate de consideraţii de mediu, şi trebuie să se conformeze legislaţiei de sănătate şi siguranţă.

•Relaţia cost / beneficiu a devenit, de asemenea, mult mai importantă pentru creşterea competitivităţii de pe piaţa mondială şi au influenţat semnificativ practica formulării

Lacuri - Generalitati

Lacurile sunt solutii ale unor substante organice nevolatile, capabile sa formeze, după aplicarea lor pe un suport, o pelicula aderenta si comactă.

Din aceiași categorje fac parte si produsele care conțin dispersate adaosuri colorate sau necolorate de material de umplutura sau de pigmenti.

Prin aplicarea unor straturi subtiri de substante organice obiectele tratate trebuie să capete o rezistenta deosebita fata de diferiti agenți corozivi (de ex., fata de uniditate, oxigenul din aer, bioxidul de carbon, substante chimice etc) și să mărească valoarea de folosire sau de vânzare a obiectului respectiv.

Cantitatea de otel distrusa pe intregul glob anual prin coroziune se apreciaza la peste 10 milioane tone.

Vopsea sau agent pentru acoperirea unei suprafeţe?

Termenii "Vopsea" şi "agent de acoperire a suprafeţei" sunt adesea folosiţi alternativ.

- Agenţii de acoperire a suprafeţei este descrierea mai generală a oricărui tip de material care poate fi aplicat sub formă de strat continuu subtire pe o suprafaţă.

- Termenul de „Vopsea” a fost utilizat în mod tradiţional pentru a descrie materialele pigmentate ca fiind diferite de filmele incolore care sunt mai corect numite lacuri.

A. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după materiile prime* care le conțin:

1. Lacuri pe baza de ulei.

2. Lacuri pe baza de rașini sintetice:
    - Lacuri pe bază de rășini alchidice,
    - Lacuri pe bază de rășini de condensare (fenolice, uree, melamină, poliuretani etc)
    - Lacuri pe bază de rășini de polimerizare (policlorură de vinil, poliacetat de vinil, acrilați etc, copolimeri)

3. Lacuri celulozice (nitroceluloză, acetil-celuloză, eteri de celuloză)

4. Lacuri combinate din rășini alchidice conținând ulei și derivați celulozici.

5. Lacuri de spirt pe bază de șelac și alte rășini naturale și sintetice solubile în alcool.

6. Lacuri pe bază de asfalt

7. Vopsele emulsionate pe bază de uleiuri grase, rășini sintetice sau polimerizate.

B. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după principiul care stă la baza uscării*:

- Lacuri cu uscare la aer,
- Lacuri cu uscare la cuptor,
- Lacuri ce se întăresc prin tratare cu acizi.

C. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după metoda de prelucrare*:

- Lacuri aplicate cu pensula,
- Lacuri aplicate prin stropire,
- Lacuri aplicate prin cufundare,
- Lacuri aplicate prin vălțuire.

D. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după domeniul de utilizare*:

- lacuri pentru grund,
- lacuri anticorozive,
- lacuri de acoperire,
- lacuri electroizolante,
- lacuri pentru matizare,
- lacuri de poleire.

E. Clasificarea lacurilor și vopselelor *după natura suportului* pe care este aplicat*:*

- *lacuri pentru lemn,*
- *Lacuri pentru metal,*
- *Lacuri pentru piele,*
- *Lacuri pentru metale ușoare etc.*

Scopul vopselelor şi al agenţilor de acoperire de suprafaţă este de dual: estetic sau de protecţie, sau ambele.

De exemplu, în vopsirea de autovehicule, vopseaua are rolul de a îmbunătăţi aspectul ale caroseriei, din punct de vedere al culorii şi luciului, iar în cazul în care corpul este fabricat din otel este necesar să ofere protecţie împotriva coroziunii.

În cazul în care corpul este format din material plastic armat cu fibre de sticlă vopseaua va fi necesară doar în scop estetic.

Dacă se ia în calcul natura vopselelor - este extrem de importantă interacţia între acoperire şi substrat.
Cerinţele pentru o vopsea care urmează să fie aplicată pe lemn sunt diferite de cele pentru o vopsea care urmează să fie aplicată pe un suport de metal. În plus, metoda prin care vopseaua este aplicată şi finisată (sau uscată) este diferită.

O vopsea pentru un element din fontă trebuie să aibă o bună rezistenţă la şocuri, (de exemplu, ciobire), în timp ce un strat de protecţie pe o cutie de bere va necesita un grad ridicat de flexibilitate.

În formularea unei vopsele pentru un anumit scop, va fi esenţial pentru formulator să cunoască pentru ce va fi utilizat articolul vopsit şi cerinţele fizice sau mecanice pe care trebuie să le îndeplinească. El va trebui, de asemenea, să ştie cum va fi aplicat şi finisat.

Printre *cerinţele unui sistem de vopsea* tipic se pot menţiona:

- ✓opacitatea (ştergerea),
- ✓culoarea;
- ✓luciul;
- ✓netezimea (sau textura);
- ✓aderarea la substrat;
- ✓ proprietăţi mecanice sau fizice specifice;
- ✓rezistenţă chimică,
- ✓ protecţia împotriva coroziunii
- ✓"durabilitate".

Interacţiunile dintre aceste multistraturi trebuie avute în vedere. Proprietăţile mecanice şi fizice ale acoperirilor individuale vor fi adesea foarte diferite.

Lemnul utilizat în construcţia ramelor de ferestre sunt recunoscute pentru ca se extind şi se contractă între condiţiile uscate (vara) şi umede (iarna) cu cel puţin 10% în direcţie perpendiculară fibrelor celulozice, dar modificările sunt mai mici în sensul fibrelor.

Grundul va fi frecvent necesar pentru protectia anticoroziva. Cele formulate pentru utilizarea pe oţel, sunt susceptibile de a încorpora un pigment chimic activ anti-coroziv.

Protecţia la coroziune poate fi realizată prin alte mijloace, cum ar fi tratarea chimică a substratului. Astfel, multe procese industriale de acoperire implica o pretratare chimica a metalului, în principal a substraturilor din aluminiu sau feroase.

Componentele vopselelor

	Componente	*Funcţia tipică*
Vehicol (faza continuă)	Polimer sau răşină (binder, element de legare)	Este baza pentru formarea unui film continuu, acoperirea şi protejarea suprafeţei pe care este aplicată vopseaua. Compoziţia variază funcţie de scopul pentru care este aplicată.
	Solvent sau diluant	Oferă concistenţa necesară pentru ca vopseaua să poată fi aplicată. Este evitat într-un număr mic de compoziţii, cum ar fi acoperirile cu pulberi sau în sisteme 100% polimerizabile.

Componentele vopselelor

	Componente	*Funcţia tipică*
Pigment (faza discontinuă)	aditivi	componente minore, ci diverse structuri şi scopuri (catalizatori, agenţi de uscare, agenţi de curgere)
	pigmenţi primari (particole fine, organice sau anorganice)	oferă opacitate, culoare şi alte efecte vizuale şi optice. Sunt folosiţi din motive estetice. În grunduri pigmentul trebuie să prezinte şi efecte anti-corozive.
	materiale de umplutură (extenderi) (particole grosiere anorganice)	utilizaţi în diferite scopuri cum ar fi: opacitate (ca adaos la pigmentul primar), facilitarea finisării (în cazul grundurilor)

Pigmenţi pentru lacuri şi vopsele

Cuvântul pigment derivă din latină *pigmentum-pingere = a picta*.
„Pigmenţii sunt particule solide, organice sau anorganice colorate, albe, negre sau fluorescente, care sunt insolubile şi în esenţă fizic şi chimic neafectate de către vehiculul sau substratul în care sunt încorporate”.

- Pigmenţii îşi pot modifica aspectul prin absorbţia selectivă şi/sau reflexia luminii.
- Ei sunt de obicei dispersaţi în vehicule sau substraturi pentru aplicare.
- Pigmenţii îşi menţin structura cristalină pe parcursul procesului de vopsire.

Alături de compuşii folosiţi în scop estetic, şi anume de a conferi culoare sau opacitate există şi o clasă de compuşi pigmentari secundari numiţi şi agenţi de umplutură sau “***extenderi***”.

- Aceştia nu afectează culoarea sau opacitatea unui film de vopsea, dar joacă un rol important în proprietăţile peliculei cum ar fi: duritatea, luciul, rezistenţa etc.
- De asemenea, ei pot influenţa reologia, comportarea la uscare şi preţul vopselei.

Alături de aceste două clase principale mai există şi pigmenţi care pot afecta aspectul peliculei formate, dar care se adaugă pentru a conferi vopsirii o serie de calităţi cum ar fi:

- rezistenţa la incendiu,
- protecţie anticorozivă,
- pentru a creşte rezistenţa substratului la acţiunea factorilor de mediu, în special prin absorbţia radiaţiilor ultraviolete sau ale altor radiaţii nocive.

Pigmenţii primari (compuşii de colorare a vopselelor)

Pigmenţii primari sunt particule solide care sunt dispersate în formatorul de film menţionat anterior.

Ei au în principal rolul de a colora, de a conferi opacitate filmului şi de a avea acţiune anti-corozivă.

Pigmenţii pentru colorare trebuie să aibă următoarele proprietăţi:

- compatibilitate cu liantul,
- putere de colorare,
- putere de acoperire,
- stabilitate la lumină,
  - ✓ la intemperii,
  - ✓ la cretare,
  - ✓ la sublimare,
  - ✓ la şpriţare,
- să nu fie toxici
- să aibă nuanţe luminoase.

Clasificarea coloranților se face astfel:

a. după aspect:
- pigmenţi albi,
- pigmenţi coloraţi,
- pigmenţi negri (negru de fum., ocid de fier negru etc),
- bronzuri pentru metale

b. din punct de vedere al tehnicii lacurilor:
- pigmenţi anticorozivi,
- pigmenţi pentru vopsele de ulei şi lacuri,
- pigmenţi pentru culori de apă,
- pigmenţi pentru vopsele de grund

c. după proprietăţi - pigmenţi rezistenţi
- la lumină,
- la intemperii,
- la căldură,
- la substanţe chimice,
- faţă de var şi ciment,
- pigmenţi care nu înfloresc,
- nesublimabili
- pigmenţi bazici sau inerţi.

Tabel. Principalii pigmenţi primari utilizaţi

Culoare	*Pigment anorganic*	*Pigment organic*
Alb	Dioxid de titan Oxid de zinc Carbonat de plumb	-
Negru	Cărbune Carbonat de cupru Dioxid de mangan	Negru de anilină
Galben	Cromaţi de Pb, Zn, Ba Sulfit de cadmiu Oxid de fier	Galben azoic
Roşu	Oxid de fier roşu Selenit de cadmiu Roşu crom	Roşu toluiden chinacridina
Albastru / Violet	Ultramarin Albastru de Prusia Albastru cobalt	Ftalocianina de cupru Albastru Indantren Violet carbazol
Verde	Oxid de crom	Ftalocianina de Crom

În cazul vopselelor metalice efectul este asigurat de particule de aluminiu, dimensiunea şi orientarea acestora crescând efectul optic al filmului format.

Pigmenţii secundari (materialele de umplutură)

- Extenderii au ca rol principal reducerea preţului de cost.
- Ei pot creşte opacitatea filmului sau îi poate mări luciul, dar nu acesta este scopul lor principal.
- În general se folosesc materiale cu preţ de cost scăzut.
- Unii extenderi (ex. Mica măcinată) influenţează permeabilitatea apei în film, crescând astfel rezistenţa la coroziune.
- Extenderii nu contribuie la formarea culorii, cel mai adesea fiind materiale albe sau incolore.
- Dimensiunea lor variază de la microni la zeci de micrometri, iar indicele lor de refracţie este de obicei apropiat de cel al formatorului de film folosit.
- Majoritatea extenderilor folosiţi sunt materiale naturale (sulfat de bariu, carbonat de calciu, sulfat de calciu, silicaţi).
- Ca material de umplutură se foloseşte şi talcul pentru a îmbunătăţi textura filmului format şi aderenţa pe film a unui strat de lac.

- Pigmenţii şi materialele de umplutură nu se folosesc ca atare ci în amestec, alegerea amestecului trebuie făcută funcţie de - nuanţa dorită,
  - capacitatea de a incorpora uleiuri sau alţi lianţi,
  - de duritate,
  - de posibilitatea de frecare,
  - de tendinţa de a forma depuneri mai mult sau mai puţin solide şi
  - de preţ.
- Cei mai des folosiţi extenderi sunt:
  - sulfatul de bariu,
  - carbonatul de calciu,
  - sulfatul de calciu,
  - silicaţii.
- Noi materiale sintetice polimerice ce să poată fi folosite ca extenderi,
  - Un astfel de material numit „Spindrift” a fost brevetat în Australia
  - conţine mărgeluţe de polimer cu dimensiuni de ordinul micronilor umplute cu bule de aer,
  - reduce indicele de refracţie al matricei polimere
  - creşte capacitatea de difuzie a luminii.
- Scopul este de a creşte opacitatea fără a influenţa negativ calitatea vopselei.

Cerinţe de calitate pentru pigmenţi

***Aspect*.**

Cei mai mulţi pigmenţi sunt folosiţi pentru a oferi un aspect vizual, în principal culoare şi opacitate.

Pigmentul trebuie să fie insolubil în sistemul folosit, conferindu-i acestuia rezistenţă la lumină şi la acţiunea factorilor de mediu şi a agenţilor chimici.

Culoarea pigmentului

Culoarea este funcţie de structura sa chimică.
Absorbţia şi reflexia selectivă a luminii îi determină nuanţa.

Astfel, un pigment albastru fie reflectă lungimea de undă albastră şi absoarbe celelalte lungimi de undă, fie absoarbe radiaţia luminoasă complementară (portocaliu).

Pigmenţii de culoare neagră absorb toate radiaţiile incidente sau absorb două radiaţii complementare, în timp ce culoarea albă este dată de reflectarea tuturor radiaţiilor din spectrul vizibil.

Pigmenţii fluorescenţi au capacitatea de a absorbi radiaţii din domeniul UV apropiat, de a diviza energia pe nivelele electronice superioare şi a o reemite în spectrul vizibil. Din această cauza ei par să emită o cantitate mai mare de lumină decât cea incidentă.

Rezistenţa tinctorială.

Cu cât un pigment are o rezistenţă tinctorială mai mare cu atât este necesară utilizarea unei cantităţi mai mici pentru a atinge adâncimea dorită a nuanţei.

Puterea tinctorială depinde de structura chimică a pigmentului şi în special de conjugarea în moleculă. Moleculele cu sistem conjugat extins au putere tinctorială mare.

Pigmenţii anorganici, care sunt coloraţi funcţie de natura metalului din structură, au în general rezistenţe tinctoriale mari dacă metalul e prezent în două stări de valenţă.

Dimensiunea particulelor influenţează puterea tinctorială, aceasta crescând cu scăderea dimendiunii particulelor.

Puterea tinctorială poate creşte şi prin asigurarea unui sistem de dispersie eficient al pigmenţilor în suport.

Insolubilitatea pigmenţilor

Pigmenţii utilizaţi trebuie să nu se dizolve în mod semnificativ în vehicul sau în solvenţi şi nu trebuie să reacţioneze cu formatorul de film.

Pigmenţii nu trebuie să îşi modifice proprietăţile nici în timpul uscării filmului.

-pigmenţi complet insolubili nu există, ceea ce implică apariţia unei serii de efecte secundare.

Prăfuirea apare în cazul în care pigmentul se dizolvă în solvent.
Prin evaporare solventul antrenează şi pigmentul şi după volatizilare la suprafaţa filmului rămân cristale de pigment sub forma unei pulberi fine.
Deoarece solubilitatea creşte cu creşterea temperaturii, efectul se accentuează la temperaturi de vopsire mari (vopsele uscate în cuptoare).

Placarea apare în materialele plastice şi acoperirile cu pulberi şi se manifestă din cauza umectării necorespunzătoare a pigemntului.
Fenomenul apare în special în cazul pigmenţilor complecşi şi nu reapare după ce a fost şters.

Sângerarea este fenomenul ce apare în cazul în care pigmenţii dintr-un film de vopsea uscată se dizolvă în solvent în cazul în care deasupra se aplică un nou strat de vopsea. Exemplu când o vopsea albă se adaugă peste una roşie pigmentul roşu poate sângera obţinând final o culoare roz a peliculei formate.
Aplicări ulterioare de vopsea nu rezolvă problema deoarece pigmentul se dizovă în noile straturi de vopsea aplicate. Fenomenul apare în special la vopselele cu viteză de uscare moderată sau slabă, iar temperaturile ridicate accentuează efectul.

Recristalizarea apare la măcinarea pigmntului în morile cu bile datorită căldurii generate prin frecarea bilelor de pereţi căldură ce dizolvă parţial unu dintre pigmenţi. Fenomenul este mai uşor vizibil în cazul unor amestecuri de pigmenţi de culori diferite (culoarea se modifică în timp, trecând către una din componente). Recristalizarea poate apărea şi în cazul vopselelor în sistem apos. Ea poate fi evitată prin utilizarea de pigmenţi mai puţin solubili şi/sau controlul temperaturii la etapa de dispersare a pigmentului.

Inducerea insolubilităţii într-o moleculă organică:

a) creşterea dimendiunii moleculelor – cu cât un pigment este mai complex cu atât e mai rezistent la acţiunea solvenţilor.

Totuşi trebuie evitată superdimensionarea moleculei care are ca efecte secundare reducerea puterii de colorare şi creşterea costurilor.

b) adăugarea de substituenţi poate creşte sau descreşte insolubilitatea unui pigment.

Introducerea de lanţuri alchilice, alcoxi, alchilamino lungi sau grupe acide (cum ar fi acizii sulfonici) cresc solubilitatea, în timp ce carbonamidele, grupele NO_2 şi halogen au ca efect insolubilizarea moleculei.

Această soluţie este foarte utilă în special în cazul pigmenţilor azoici.

c) Introducerea unui metal reduce solubilitatea.

Prin formarea de săruri metalice se pot insolubiliza coloranţi cu grupe sulfonice sau carboxilice.

Este o metodă ieftină de obţinere a tonerelor, dar aplicabiliatea metodei e limitată de sensibilitatea produselor la acţiunea agenţilor chimici.

d) Inducerea de legături intermoleculare poate duce la pigmenţi cu o rezistenţă foarte bună la acţiunea solvenţilor.

Opacitatea (puterea de acoperire)

Opacitatea reprezintă capacitatea unei vopsele de a acoperi o suprafaţă.
Ea depinde de capacitatea filmului de a absorbi şi a reflecta lumina.

Depinde de grosimea peliculei şi concentraţia de pigment, precum şi culoarea acestuia (cei mai închişi sunt mai opaci deoarece absorb majoritatea radiaţiilor luminoase incidente).
În practică se foloseşte un amestec de pigmenţi pentru a obţine un efect optim.

Un factor îl joacă indicele lui de refracţie, efectul de opacizare fiind proporţional cu diferenţa dinre indicele de refracţie al pigmentului şi cel al mediului în care acesta este dispersat.
De ex. - pigmenţii anorganici sunt mai opaci decât cei organci pentru că au indici de refracţie foarte mari.

Un alt factor important este dimensiunea particulelor de pigment, sau mai corect distribuţia dimensiunii particulelor.
Cu creşterea dimensiunii creşte capacitatea de a împrăştia lumina)deci creşte opacitatea) pâna la o anumită valoare, dupa care scade.

Cel mai uşor factor de controlat pentru a obţine opacitatea dorită este controlul dimensiunii particulelor.
În general opacitatea maximă se obţine la dimensiuni ale particulelor egale cu aproximativ jumătate din lungimea de undă principală.

Durabilitatea

În general pigmenţii trebuie să fie cât mai durabili, adică să nu îţi modifice culoarea în timp. Durabilitatea este dată funcţie de o serie de rezistente la acţiunea unor factori şi anume:

Rezistenţa la acţiunea luminii.

- Se calculează pe tot sistemul şi nu doar pentru pigment.
- Liantul conferă un grad variabil de protecţie pigmentului.
- Rezistenţa unui pigment la acţiunea luminii creşte de la un sistem de emulsie apoasă la un sistem alchidic cu uscare în aer, la un sistem acrilic/melamină/ formaldehidă.

Finisajele metalice sunt mai predispuse la estomparea culorii comparativ cu vopselele mate şi din acest motiv se acoperă cu un strat de răşină transparentă ce conţine un absorbant UV.
Dioxidul de titan are efectul de a stimula foto-descompunerea, deci scade rezistenţa la acţiunea luminii. Pe de altă parte oxidul de fier creşte rezistenţa deoarece absoarbe radiaţiile UV.

În cazul în care un amestec de doi pigmenţi creşte mult rezistenţa la lumină avem un *efect sinergic*, iar dacă efectul de rezistenţă e mai mic avem *efect antagonic*.

Alături de structura chimică, alţi factori ce determină rezistenţa la lumină sunt: concentraţia de pigment, modificarea stării cristaline, distribuţia dimensiunii particulelor etc.
La moleculele organice rezistenţa la lumină creşte odată cu creşterea masei moleculare şi a structurii plane sau prin introducerea de grupe: Cl, NO_2, CH_3, OCH_3, $CONH_2$, SO_2 şi NH.

Rezistenţa la acţiunea factorilor de mediu

Este legată de rezistenţa la lumină, dar îi adaugă o dimensiune nouă şi anume acţiunea condiţiilor atmosferice, a prezenţei gazelor reziduale industriale şi prezenţa sării (in cazul mării) sau a lipsei de apă (în deşert).

Rezistenţa la mediu se notează pe o scară între 1 şi 5, 5 reprezentând nici o schimbare şi 1 – schimbări severe.

Rezistenţa la acţiunea substanţelor chimice

Poate proveni de la vopseaua în sine,dată de formatorul de film, agenţii de reticulare, aditivi ce pot interacţiona chimic cu pigmentul.

Un alt atac il reprezintă acţiunea unor substanţe chimice cu care pelicula vine în contact, cum ar fi: apa, condensul, detergenţii etc.

Rezistenţă la acţiunea temperaturii.

Sub acţiunea temperaturii pigmenţii se pot descompune, astfel modificându-se nuanţa peliculei.

Stabilitatea termică este strâns legată de rezistenţa la acţiunea solvenţilor.

Prin creşterea temperaturii se poate modifica structura cristalină a pigmenţilor.

Pigmenţii cu structură cristalină bine definită sunt mai rezistenţi decât cei amorfi.

Pigmenţii anorganici au rezisteţe superioare celor organici, cu excepţia oxizilor de fier care prin încălzire pierd apa de cristalizare astfel modificându-şi culoarea.

Polimerii sau răşinile formatori de film

Formatorii de film sau lianţii (binderii) pot fi clasificaţi în funcţie de masa lor moleculară.

Polimerii cu masă moleculară mică, care nu pot forma filme solide în mod normal, fără o reacţie chimică intră în constituţia uneia din clase.

Polimeri cu masă moleculară mare, care vor forma filme utile, fără a necesita o reacţie chimică intră în clasa a doua.

Cei mai utilizaţi formatori de film

Cu masă moleculară mică	Cu masă moleculară mare
Oleorăşini,	Nitroceluloză
Răşini alchidice	Soluţii vinilice
Poliuretani	Soluţii acrilice
Uleiuri uretanice	Dispersii ne-apoase de polimeri (NAD)
Amino-răşini	Polivinilacetat
Răşini fenolice	Latex acrilic
Răşini epoxidice	Copolimer butadien/stirenic
Poliesteri nesaturaţi	
Cauciuc clorurat	

Formatori de film cu masă moleculară mică

Oleorăşini

Acestea sunt preparate prin încălzirea uleiurilor vegetale cu răşini naturale, cum ar fi colofoniul extras din lemn, răşini fosile, cum ar fi Congo Copal şi guma Kauri.
Ele includ, de asemenea, fenoli modificaţi cu ulei.

Într-o mare măsură aceste tipuri de lianţi au fost înlocuiţi de răşinile alchidice şi alţi compuşi asemănători, capabile de a furniza filme performante, în special pentru vopsele arhitecturale inferioare.

Ei sunt mai puţin reproductibili decât polimerii de condensare comparativ cu alchidele şi sunt mai puţin atractive din punct de vedere al proceselor de fabricaţie moderne.

Răşini Alchidice

Alchidele sunt poliesterii obţinuţi ca produse de reacţie a trigliceridelor din uleiurile vegetale sau poliolilor (de exemplu glicerina), cu acizi dibazici sau anhidridele lor (de exemplu, anhidrida ftalică).

Ele sunt, în general, formulate pentru diferite utilizări, şi clasificate în funcţie de conţinutul de ulei vegetal (descrisă de "*lungime de ulei*") în trei mari categorii: ulei scurt, ulei mediu, şi ulei lung, care corespunde aproximativ la <45%, 45-60%, respectiv > 60% ulei.

Variaţia *lungimii de ulei* coincide cu schimbările în natura uleiului vegetal utilizat şi, prin urmare, diferă funcţie de utilizarea finală.

Astfel, pentru vopselele lucioase arhitecturale cu durabilitate maximă în exterior, liantul alchidic va fi un ulei alchidic lung ce are la bază un ulei sicativ, cum ar fi uleiul din boabe de soia sau cel de in (de exemplu, un ulei ce conţine trigliceride nesaturate).

În acest caz, conversia dintr-un polimer cu masă moleculară mică la un film reticulat extrem de solid apare ca rezultat al oxidării.

O caracteristică importantă a liantului alchidic lung este faptul că este solubil în hidrocarburi alifatice.

Uleiurile alchidice scurte sunt pe bază de trigliceride saturate (ex. Uleiul de palmier).

Ele nu sunt solubile în hidrocarburi alifatice ci doar în hidrocarburi aromatice cu puncte de fierbere ridicate.

Peliculele obţinute cu uleiurile alchidice scurte nu sunt foarte dure, fiind necesară o reticulare a lor pentru a obţine un film rezistent.

De obicei se combină cu aminorăşinile şi se reticulează prin condensare la temperatură ridicată.

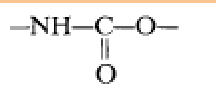
În general se foloseşte un raport masic alchidă/aminorăşină de 2:1 ÷ 4:1.

Aceste amestec se foloseşte în special în finisajele industriale.

Amestecul ulei alchidic / melamin-formaldehidă s-a folosit o perioadă îndelungată în industria autovehiculelor

Poliuretani, alchide uretanice şi uleiuri uretanice

Structural, aceste materiale seamănă cu alchidele în care legăturile de poliester sunt parţial sau total înlocuite de legături uretan.



Şi în cazul poliuretanilor se folosesc combinaţii binare în special pentru aplicaţii industriale şi de finisaj, în care formarea filmului se realizează prin reacţia între grupele izocianat libere şi o grupă OH din a doua componentă.

Uleiurile uretanice şi alchidele uretanice au avantajul că prezintă legături stabile la hidroliză.

În vopselelel arhitecturale se foloseşte frecvent ca formator de film un amestec de ulei alchidic lung şi alchide uretanice pentru a obţine un film cu durabilitate maximă.

Aminorăşinile (răşini aminice)

Cele mai des folosite tipuri de aminorăşini sunt cele obţinute prin reacţia între uree sau melamină (1,3,5-triamino-triazină) cu formaldehida.

Răşinile se obţin în mediu de alcool, ceea ce permite un control bun asupra masei moleculare a produsului finit, precum şi a gradului de ramificare a catenei.

Polimerii obţinuţi sunt consideraţi a fi derivaţi hidroximetilaţi ai melaminei, respectiv ureei.

Reacţii ulterioare de adiţie, condensare sau esterificare conduc la obţinerea de specii polimere complexe cu un grad foarte mare de ramificaţii ale catenei.

Reticularea pentru obţinerea unui film solid se face la temperatură ridicată (în cuptoare) sau la temperatura camerei, pe un amestec de aminorăşini cu un ulei alchidic sau orice alt polimer.

În ambele cazuri este necesară prezenţa unui catalizator acid pentru a obţine un film solid cu duritate mare.

Abilitatea amino-răşinilor de a reticula poate fi utilizată ca metodă de întărire a răşinilor alchidice.

În acest caz este necesară prezenţa în proporţie mică (câteva procente) a unui monomer, de ex. N-butoximetil acrilamida încorporat în polimer.

Monomerul conferă grupe reactive ce permit reticularea copolimerului acrilic.

În unele cazuri monomerul permite răşinii acrilice să fie şi plasticizată, evitând astfel adăugarea de plastifianţi.

Astfel de răşini prezintă importanţă în special în cazul în care este necesară o aderenţă foarte bună a filmului, precum şi o flexibilitate crescută a acestuia.

Răşini fenolice

Reacţia dintre formaldehidă şi fenoli dau o gamă largă de răşini folosite pe scară largă în industria lacurilor şi vopselelor fie ca atare, fie în combinaţie cu alte răşini sau uleiuri sicative.

În principal două tipuri de răşini fenolice sunt folosite frecvent: novolacurile şi rezolii.

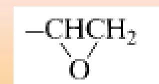
Novolacurile sunt produşi de condensare cu masă moleculară mică obţinuţi din formaldehidă şi fenoli substituiţi în para cu grupe alchidice.
Dacă grupa alchidică conţine mai mult de patru atomi de carbon răşina este solubilă în ulei.

Rezolii sunt produşii de reacţie ai formaldehidei cu fenoli nesubstituiţi.
Deoarece fenolul are libere şi poziţiile orto şi cele para compuşii obţinuţi sunt foarte ramificaţi şi reacţia poate continua până la obţinerea unor răşini cu duritate foarte mare gen plexiglass.

Prezenţa fenolilor tinde să confere rezistenţă chimică deosebită compoziţiilor în care sun utilizaţi.
Sunt întotdeauna folosiţi în combinaţie cu alţi formatori de film răşinoşi, fie prin formarea de legături chimice între compuşi, fie prin simpla amestecare fizică.

Întrucât compoziţiile pe bază de răşini fenolice sunt rezistente la acţiunea reactivilor chimici se folosesc pentru căptuşirea ţevilor, conductelor şi reactoarelor chimice.

Răşini epoxidice



Conţin ca element structural caracteristic gruparea epoxid sau oxiran care poate reticula cu o serie de compuşi organici. În general se obţin prin reacţia între epiclorhidrină şi bisfenol A (difenil-ol-propan).

Aceste răşini pot fi esterificate cu acizi graşi nesaturaţi pentru a obţine esteri epoxidici, care şi ei la rândul lor pot fi folosiţi ca formatori de film cu comportare asemănătoare cu a răşinilor alchidice cu uscare la aer.

De obicei au rezistenţă mai bună decât a răşinilor alchidice, dar vopsirile au durabilitate mai mică decât a vopselelor cu uleiuri alchidice lungi.

Se preferă să fie folosite în sepecial pentru vopsiri cu auto-curăţare, caz în care distrugerea lor este chiar dorită.

În acest caz peliculele sunt pigmentate cu dioxid de titan în forma „anatase”, care intensifică degradarea filmului sub acţiunea luminii UV, determinând distrugerea acestuia, praful obţinut se elimină şi un nou strat de viosea albă este expusă la suprafaţă.

Răşinile epoxidice se pot folosi în combinaţie cu melamin-formaldehida sau fenolii sau se poate folosi în amestec cu o serie de polioli simpli (ex. Glicerina).
Grupele epoxi conferă o versatilitate crescută a metodelor de reticulare a filmului polimer, fiind disponibile într-un număr foarte mare de combinaţii cu alte tipuri de formatori de film.

Cea mai utilizată este reticularea răşinilor epoxidice cu poliamide (metoda este folosită şi pentru adezivii epoxidici).

Reticularea are loc prin adiţia unei grupe amino terminale de la poliamide la gruparea epoxidică. Reacţia are loc la temperatura camerei.

De asemenea reticularea poate avea loc prin reacţii de polimerizare în cataliză acidă cu obţinerea de noi legături esterice.

Cauciuc clorurat

Cauciucul clorurat este o răşină formatoare de film disponibilă în variante cu diferite mase moleculare, variind între 3500 şi 20.000.

Este obţinut prin clorurarea cauciucului, în soluţie, produsul comercial conţinând cca 65% clor.

Este folosit în special în lacurile şi vopselele cu uscare în aer, filmul format având durabilitate remarcabilă.

Deoarece polimerul este solid şi rigid pentru a fi aplicat în vopsele necesită adaosul de plastifianţi.

Cauciucul clorurat se foloseşte şi în combinaţie cu alte răşini cu care sunt compatibile, cum ar fi răşinile alchidice.

Vopselele pe bază de cauciuc clorurat se folosesc pentru clădiri, piscine, marcaje rutiere şi vopsele pentru nave.

Poliesteri nesaturaţi

Spre deosebire de sistemele prezentate anterior, poliesterii nesaturaţi au avantajul că sunt sisteme complet polimerizabile deoarece solventul în care sunt dizolvaţi este un monomer polimerizabil.

Cei mai des utilizaţi poliesteri se obţin din amestec de anhidridă maleică/anhidridă ftalică esterificate cu glicoli (ex propilenglicol).

Răşinile obţinute sunt dizolvate în vinil toluen sau stiren.

Copolimerizarea radicalică a monomerului vinilic cu nesaturarea maleică a poliesterului este, de obicei, iniţiată în prezenţa unui sistem metal tranziţional/peroxid organic, la temperatura camerei sau prin utilizarea unei scindări termice a diacilperoxidului la temperaturi mari.

Poliesterii nesaturaţi se folosesc pe scară largă la vopselele şi lacurile pentru lemn, pigmentate sau nu.
Funcţie de compoziţie pot fi folosiţi şi în alte domenii.

Astfel, poliesterii obţinuţi din acizii izoftalic şi tereftalic pot fi folosiţi pentru acoperiri cu rezistanţă chimică bună, în special pentru reactoare.

Altă clasă de drivaţi cu rezistenţă chimică bună sunt poliesterii cloruraţi, în care caz poliesterul încorporează anhidridă clorendică în locul anhidridei ftalice.

Formatori de film cu masă moleculară mare

Majoritatea polimerilor cu masă moleculare mare se obţin prin polimerizare radicalică a unui amestec de monomeri vinil, acrilat sau metacrilat.

Polimerizarea poate avea loc în soluţie, în suspensie sau în dispersie.

Polimerizarea în dispersie poate avea loc în solvenţi hidrocarbonaţi sau în mediu apos (emulsie de polimeri).

Excepţia la această regulă o constituie nitroceluloza care se obţine direct prin nitrarea celulozei cu acid azotic în prezenţă de acid sulfuric.

Gradul de nitrare influenţează masa moleculară a formatorului de film, ceea ce la rândul ei influenţează solubilitatea în diferiţi solvenţi.

Nitroceluloza folosită petru vopsele necesită o reducere a masei moleculare a celulozei pentru a îndeplini cerinţele de viscoziatate a soluţiilor în solvenţii uzuali.

În general, polimerii cu masă moleculară mare nu necesită reticulare pentru a asigura caracteristicile dorite ale filmului de polimer.

Există totuşi un număr mic de polimeri cu masă moleculară medie care se aplică în soluţie şi care necesită reticulare pentru a forma un film solid.

În general formatorul de film se alege funcţie de scopul pentru care va fi folosită vopseaua, funcţie de modul de aplicare şi de finisare.

Solvenţi

Solvenţii (dizolvanţii) au rolul de a trece în stare fluidă formatorul de film solid sau semisolid, unele adapsuri (plastifianți și rășini), necesară prelucrării lor ca lac.

Solvenţii sunt utilizaţi în formularea unei vopsele în primul rând pentru a asigura amestecarea bună a ingredientelor şi în al doilea rând pentru a putea fi aplicată pe suprafeţe și a forma o peliculă uniformă după uscare.
Natura solventului nu influenţează performanţele filmului format după aplicarea pe suport. Totuşi calitatea filmului poate fi influenţată de retenţia de solvent scăzând duritatea şi flexibilitatea filmului. Un lac poate conţine până la 75% dizolvant.

Deoarece nu există un solvent universal, în practică se lucrează cu amestecuri de solvenți.

Din punct de vedere al punctului de evaporare avem:

- solvenţi cu punct de fierbere coborât,
- solvenţi cu punct de fierbere mediu
- solvenţi cu punct de fierbere înalt.

Pe lângă solvenţi, care dizolvă formatorul de film polimeric, în lacuri şi vopsele se folosesc şi diluanţii, care nu dizolvă formatorul de film, dar au rol de a scădea viscozitatea amestecului.

De exemplu, în sistemele apoase, apa poate juca rol de solvent pentru unele componente din vopsea, dar nu este solvent pentru formatorul de film primar. În acest caz vorbim despre vopsele decorative în emulsie.

Ca solvenţi se folosesc o gamă largă de lichide organice, tipul de solvent folosit variind funcţie de natura formatorului de film.

Astfel, acelaşi compus organic poate fi solvent pentru un anumit tip de formator de film şi diluant pentru altul. De exemplu, benzina este solvent pentru lacurile cu ulei, dar are rol de diluant pentru lacurile de nitroceluloză.

Foarte rar există un solvent care să fie comun pentru toate tipurile de vopsele.

Alegerea efectivă a solventului se fac măsurători între interacţiile la nivel molecular dintre solvent şi componentele vopselei, inclusiv calcularea parametrilor de solubilitate.

Dar solubilitatea unui formator de film într-un anumit solvent nu este singurul criteriu care stă la baza selecţiei solventului.

Alţi factori luaţi în calcul sunt: viteza de evaporare, mirosul toxicitatea, inflamabilitatea şi costul. Un alt factor important este domeniul pentru care este creată vopseaua.

De exemplu, în cazul unei vopsiri industriale problemele legate de miros, toxicitate şi inflamabilitate pot fi uşor controlate.

În ultimul timp tendinţa este de a înlocui sistemele pe bază de solvenţi cu sisteme pe bază de apă deoarece dispare problema de poluare a mediului.

O altă alternativă de tipuri nepoluante de lacuri sunt lacurile 100% polimerizabile şi acoperirile cu pulberi.

În primul caz rolul de solvent este jucat chiar de monomerul nepolimerizat, el consumându-se în timpul reacţiei.

În cazul vopsirilor cu pulberi solvenţii sunt folosiţi doar în stagiul iniţial de obţinere a vopselei, dar apoi sunt îndepărtaţi şi reciclaţi, deci nu prezintă problemă de poluare.

Cele mai importante proprietăți ale solvenților sunt:

- Puterea de dizolvare,
- Viteza de evaporare,
- Capacitatea de diluare.

Viteza de evaporare nu este strâns legată de comportarea la fierbere.
Durata de evaporare variază în amestecurile de solvenți sau în combinații vâscoase de lacuri.
Componentele nevolatile ale lacului întârzie în mod diferit evaporarea solventului – fenomen numit *retenția solventului.*

Din punct de vedere a volatilității avem:

- Solvenți cu colatilitate mare,
- Solvenți cu volatilitate medie,
- Solvenți cu volatilitate mică.

Dacă se lucrează numai cu solvenți cu volatilitate mare stratul de lac format nu este omogen ci este o peliculă tulbure, albă, chiar cu crapaturi.

Uscarea rapidă determină scăderea temperaturii prin evaporare putând determina depunerea umezelii din aer și precipitarea liantului.

Lacurile ce conțin solvenți cu volatilitate mare se pot utiliza doar în aer uscat sau în aparatură închisă (ex. prepararea pielii artificiale).

În practică se folosesca întotdeauna amestecuri de solvenți din toate cele trei categorii, asigurâns o evaporare treptată a dizolvantului din pelicula de lac.

Dacă lacul conține și diluanți trebuie avut grijă ca solvenții care se evaporă final să fie dizolvanți pentru toate componentele lacului doarece în caz contrar pot avea loc precipitări în faza de uscare.
Un factor important este puterea de dizolvare față de lianți, plastifianți și rășini. Puterea de dizolvare se determină funcție de vâscozitatea unei soluții de o anumită concentrație.

Capacitatea de diluare este cantitatea de dizolvant mai ieftin care nu dizolvă liantul și care poate poate fi adăugată la o soluție dată fără a provoca tulburarea acesteia sau precipitarea ingredientelor.

Prin combinarea dizolvanților poate crește puterea de dizolvare a diverselor componente (uneori un amestec de doi nesolvenți să posede proprietăți de dizolvare bune).

Pentru ca solvenții să poată fi folosiți în amestec, ei trebuie să formeze sisteme binare sau terțiare ce fireb la temperatură constantă, ceea ce asigură ca în timpul uscării compoziția dizolvantului să rămână neschimbată până la sfârșitul evaporării.

Diluanții sunt solvenți care nu posedă capacitate de dizolvare a lianților și rășinilor, dar pot fi adăugați soluțiilor de dizolvanți fără a provoca tulburarea soluției sau alte inconveniente la formarea peliculei. Se adaugă atât pentru ieftinirea amestecului, cât și pentru scăderea capacității de dizolvare de către lacul de acoperire a grundului aplicat inițial (sângerare)

Pentru caracterizarea unui diluant se folosesc următoarele noțiuni:

- Capacitate de diluare reală = cantitatea de diluant ce se poate adăuga fără ca soluția să se usuce tulbure,
- Capacitate de diluare aparentă = cantitatea de diluant ce nu provoacă precipitarea liantului sau rășinii în soluție.

Exită unii dizolvanți complet sau parțial compatibili cu apa care formează amestecuri binare cu punct de fierbere constant, capabili să împiedice albirea lacurilor (ex. Butanolul).

Cu excepția hidrocarburilor clorurate, solvenții sunt ușor inflamabili, vaporii lor formând amestecuri explozive. – trebuie avut grijă ca încăperile să fie bine aerisite.

Deoarece vaporii solventului sunt mai grei decât aerul, sistemul de absorbție a gazelor cu ajutorul ventilatoarelor trebuie să fie la nivelul pardoselii.

Datorită pericolului de apariție a electicității statice prin frecare, umplerea rezervoarelor de depozitare și a vaselor de recepție pentru solvenții organici trebuie făcută numai după o bună legare la pământ a acestora.

Solvenții pentru lacuri și vopsele se caracterizează prin:

- Timp de evaporare (eterul = 1),
- Limită de fierbere,
- Greutate specifică,
- Punct de inflamabilitate,
- Tensiune de vapori la 20^{o} C,
- Putere de dizolvare pentru diverse materii prime
- Categoria de pereclitate

Clasificarea solvenților din punct de vedere chimic:

- Hidrocarburi alifatice (uleiuri minerale, benzine, eter de petrol etc)
- Hidrocarburi aromatice și produsele lor de hidrogenare,
- Hidrocarburi clorurate,
- Alcooli,
- Cetone,
- Esteri,
- Eteri,
- Glicoli și derivați ai glicolului,
- Hidrocarburi terpenice,
- Sulfură de carbon,
- Furfurol.

Adaosuri

Cele mai simple vopsele sunt formate dintr-un pigment dispersat într-un formator de film, dizolvate într-un solvent.

Aceste sisteme nu sunt aplicabile practic datorită caracterului inferior al filmului de vopsea format.

Adaosurile se introduc în scopul de a asigura anumite proprietăţi lacurilor.

Dintre acestea fac parte:

- substanţele sicative,
- substanţe ce împiedică formarea de încreţituri şi bule de aer în film,
- agenţi de curgere,
- substanţe contra sedimentării pigmenţilor,
- substanţe fungicide sau bactericide.

În unele cazuri plastifianţii pot fi consideraţi ca adaosuri, dar întruct ei se folosesc în cantităţi mai mari şi sunt introduşi în polimer e mai corect să fie consideraţi drept ingredient al formatorului de film.

De cele mai multe ori adaosurile sunt introduse în cantităţi mici.

Sicativi (substanțe de uscare)

- Uleiurile grase nesaturate se întind în straturi subțiri
- Se usucă sub acțiunea oxigenului din aer.
- Uscarea necesită timp îndelungat
- Uscarea poate fi accelerată catalitic prin adăugare de compuși metalici numiți sicativi.

Drept sicativi se folosesc compuși metalici perfect solubili în uleiurile grase asigurând repartiția uniformă a metalului în ulei. Exemple de sicativi - săpunuri metalice ale

- acizilor grași din ulei,
- acizilor rezinici,
- acizilor naftalenici,
- monoacizilor naftalenici cu catenă de lungime medie

Sicativii ca atare nu se usucă și acțiunea lor depinde de cantitatea de metal încorporată în ulei, existând pentru fiecare caz valori optime pentru diverse metale.

Uleiurile sicative se numesc și *firnisuri*.

Inițial sicativii se obțineau prin fierberea uleiului de in cu un oxid metalic, de preferință litargă (protoxid de plumb) și piroluzită (bioxid de mangan).

Deoarece conținutul de metal al acestor sicativi poate varia în limite foarte largi metoda a fost abandonată.

Prepararea sicativilor pe bază de uleiuri și rășini.

- Sunt săpunuri ale acidului gras din uleiul de in (linoleați) sau ai colofoniului
- Se prepară din acizii liberi respectivi și oxizi metalici sau săruri (acetat de plumb, clorură manganoasă, clorură de colbalt, uneori sulfați sau azotați).

Naftenați.

Acizii naftenici rezultați la prelucrarea țițeiului conduce la sicativi cu un conținut mare de metale.

Acești sicativi se folosesc în special pentru lacuri de calitate, în special lacuri industriale pe bază de rășini alchidice.

Octoați.

Componenta acidă este un acid alifatic ramificat – avantaj – nu are mirosul neplăcut al acizilor naftenici.

Au un conținut mai mare de metale (30-40%) fără a fi afectată solubilitatea bună în ulei.

Modul de acțiune al sicativilor.

Sicativii de plumb favorizează uscarea regulată începând cu stratul inferior, dar straturile superficiale rămân moi și cleioase o perioadă îndelungată.

Sicativii cu cobalt provoacă formarea rapidă a unei pojghițe superficiale, straturile inferioare întărindu-se mai greu.

Sicativii de mangan se situează între cele două straturi extreme.

Pentru o mai bună manipulare industria livrează sicativi ce conțin 2-3 metale în raport optim, astfel încât uscarea să fie uniformă.

La prepararea lacurilor albe, culoarea proprie și tendința de îngălbenire a sicativilor cu conținut de Mangan produc neplăceri, astfel încât sicativii nu trebuie să conțină Mn.

Pentru lacurile clare se folosesc sicativi de Zn în loc de Pb (care pot provoca tulbureli)

Pentru jucării se folosesc sicativii de Ca care sunt netoxici.

Acțiunea de accelerare a uscării se manifestă după minim 24 ore de la depunere pe suport și depinde de concentrația metalului raportată la ulei sau la liantul pe bază de ulei.
Valorile optime sunt tabelate în literatura de specialitate.

Plastifianți și agenți de plastifiere

- Plastifiază filmele dure, casante și puțin elastice.
- Crește rezistanța la lovire, întindere, îndoire

Se folosesc la compușii macromoleculari tip nitroceluloză (majoritatea), policlorura de vinil, poliacetanul de vinil.

Produsele uleioase nu necesită plastifianți datorită elasticității conferită de partea uleioasă.

Plastifianții pentru nitroceluloză se împart în:

- plastifianți *ce dizolvă nitroceluloza*, numiți plastifianți de gelificare – sunt dizolvanți cu volatilitate extem de redusă, în majoritate esteri.
- Plastifianți *ce nu dizolvă nitroceluloza*, dar se încorporează omogen în pelicula de lac. Cel mai folosit este uleiul de ricin, care nu provoacă încleierea peliculelor, chiar dacă este adăugat în poporție mare. Se folosește în special la fabricarea pielii artificiale

- Un plastifiant ideal trebuie să imprime peliculei o elasticitate mare care să se mențină și la temperaturi joase, fără a reduce duritatea lui superficială.
- plastifianții nu rebuie să fie volatili,
- să nu producă casare filmului,
- să nu influențeze chimic liantul și pigmenții primari sau secundari.
- să aibă rezistență bună la lumină,
- insolubilitate în apă,
- nesaponificabilitate în cazul lacurilor rezistente la substanțe chimice și
- neinflamabilitate

Nu se cunoaște un plastifiant universal, în practică alegându-se varianta optimă funcție de liant sau se folosesc combinații.

Alte adaosuri pentru lacuri

- Se folosesc doar în cantități mici
- Servesc pentru:

- îmbunătățirea unor proprietăți ale lacurilor (adaosuri ce împiedică separarea lacului la depozitare și cele ce previn uscarea superficială)

- imbunătățirea peliculelor formate (subst pentru mărirea luciului, pentru îmbunătățirea curgerii și pentru matizare.

Inhibitori pentru uscarea superficială

La ședere îndelungată în aer se formează o pieliță superficială la toate lacurile cu uscare oxidativă.

Ca inhibitori se folosesc:

- rezorcină,
- hidrochinonă,
- guaiacol,
- timol etc.

Un adaos prea mare de inhibitor dăunează capacității de uscare a filmului, sau chiar împiedică uscarea voselei.

Trebuie determinată cea mai bună doză de sicativ și să se folosească numai urme de inhibitor pentru formarea pieliței.

Agenți pentru prevenirea depunerii

Previn sedimentarea pigmenților și a materialelor de umplutură din lacuri

Prevenirea sedimentării se poate face prin următoarele metode:

- Mărirea vâscozității uleiului sau soluției de formator de film,
- Înlocuirea pigmenților cu alții mai ușori
- Adăugare de coloizi sau substanțe pentru menținerea suspensiei
- Adăugarea de mici cantități de apă.

O formă specială a depunerii pigmenților o constituie *flotarea*, care se manifestă la:

- lacurile cu bronz de aluminiu
- Lacurile multicolore la a căror preparare s-au utilizat pigmenți cu greutăți specifice și capacități de umectare diferite.

Pentru a împiedica flotarea se folosește ulei siliconic în proporție de 0,01%.

Agenți de îmbunătățire a curgerii

Contribuie la formarea unei pelicule netede, important mai ales în cazul vopsirii cu pensula pentru lacuri albe și de grund.

Se folosesc mici cantități de acizi organici (acid benzoic sau crotonic) pentru lacurile cu ulei sau rășini sintetice.

Pentru lacuirle nitrocelulozice colorate se folosesc solvenți greu volatili, în special alcooli superiori (butanol, etilen glicol, metilen glicol)
Datorită volatilității lente mențin stratul de lac în stare mobilă și umedă o perioadă de timp suficientă ca să se uniformizeze stratul de lac aplicat, formând o pleliculă netedă.

Agenții de matizare

Se folosește la lacurile incolore pentru a forma o pelicula finală cuun aspect mat, mătăsos.

Se folosește șelacul cu un conținut de ceară, dar și alte ceruri și săpunuri metalice (stearați și palmitați de Zn și Al). Dintre agenții anorganici se folosește silicea fin divizată.

Adaosurile de agenți de matizare pot fi folosiți și pentru lacuri colorate în cazul când pentru menținerea rezistenței la intemperii nu se admite un conținut mare de pigmenți.

Agenți bactericizi și fungicizi.

Lianții apoși, în special cei pe bază de albumină și hidrați de carbon, necesită conservare la depozitare mai îndelungată.

Agenți bactricizi folosiți: clor-fenoli și sărurile lor de Na, esteri ai acidului benzoic, esteri ai acidului hidroxibenzoic, β-naftol.

Dacă vopselele cu lianți solubili în apă sunt expuse la condiții de formare a mucegaiului se adaugă agenți antifungici și anume săruri de Cu.

Un caz special îl constituie vopselele pentru vapoare cărora li se adaugă otrăvuri pe bază de combinații de Hg și Cu ce împiedică formarea vegetației.

Vopselele protectoare pentru lemn conțin adaosuri de clornaftalină, pentaclorfenol și silicon-fluoruri.

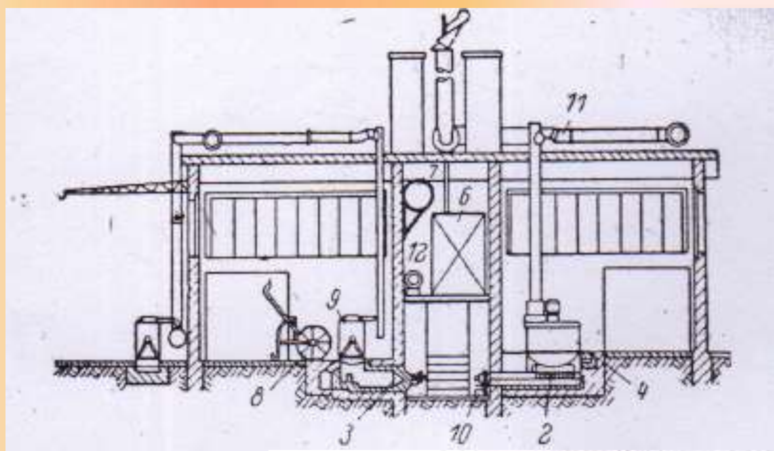
Pentru a distruge insectele prin vopsirea pereților și tavanelor se pot introduce în vopsele și o serie de insecticide de contact.

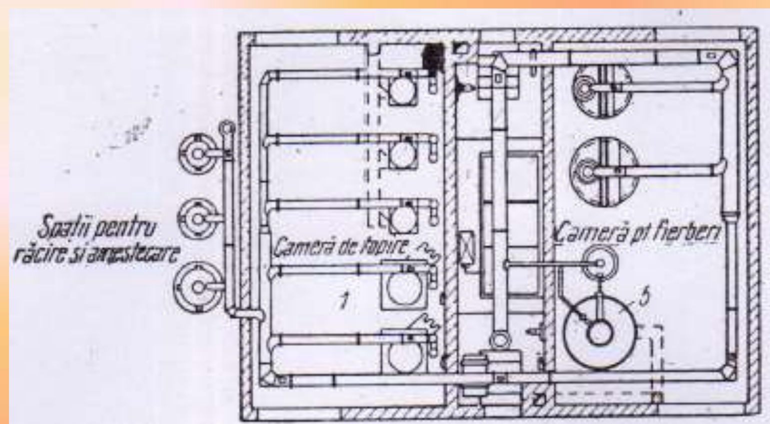
Prepararea industrială a lacurilor și vopselelor

Metodele pentru prepararea lacurilor erau conduse la început pe bază pur meșteșugarească.

Metodele de preparare a lacurilor se împarte în:

- Metode de preparare a lacurilor clare – cuprinde diverse operații de la simpla dizolvare la temperatură până la manipulări complicate de producere a reacțiilor ce au loc la fierbere sau a reacțiilor de condensare
- Prepararea vopselelor sau lacurilor de email din lacuri clare, pigmenți colorați și materiale de umplutură





Instalaţiile unui atelier pentru lacuri:

1 — încălzire interioară cu gaz; 2 — încălzire exterioară cu gaz; 3 — încălzire cu ulei; 4 — fierbător cu agitator; 5 — instalaţie de standolizare; 6 — rezervor de apă; 7 — rezervor de alimentare pentru încălzire cu ulei; 8 — cărucior de manipulare; 9 — vas normal de topire; 10 — ventilator de presiune înaltă; 11 — instalaţie de condensare pentru aspirarea vaporilor; 12 — pompă centrifugă cu motor.

Prepararea lacurilor clare

Lacurile clare sunt produse intermediare pentru prepararea vopselelor colorate sau pot fi comercializate ca atare ca vopsele pentru obținerea straturilor incolore.

Lacurile clare care servesc pentru prepararea vopselelor pigmentate se numesc lacuri pentru amestecare cu culori.

Lacurile pe bază de celuloză pot fi:

- Lacuri clare,
- Grunduri neuleioase
- Lacuri pentru folii,
- Lacuri pentru piele.

Lacurile pe bază de ulei pot fi condiționate ca lacuri de acoperire tip:

- Lacuri pentru mobile și bănci,
- Lacuri pentru dusumele,
- Lacuri pentru bărci,
- Lacuri de aur sau argint pentru lăcuirea metalelor (ex.cutii de conserve)
- Lacuri de bronz pentru decorații,
- Lacuri de efect

Printre vopselele nepigmentate pot fi incluse și lacurile de asfalt, deși ele nu sunt nici transparente nici clare.

Prepararea lianților

Cuprinde toate etapele care preced dizolvarea materiilor prime ce urmează a fi utilizate ca lianți. Ex:

- Fierberea de standolizare aplicată uleiurilor sicative folosite în lacurile pe bază de ulei,
- La combinarea uleiurilor cu rășini prima etapă este topirea copalului în ulei,
- În cazul rășinilor sintetice se efectuează uneori fierberea cu ulei,
- La lacurile de asfalt se efectuează întâi o etapă de topire.

O simplă dizolvare ca în cazul nitrocelulozei nu reprezintă etapă de pregătire.

Prepararea liantului este o etapă importantă mai ales la fabricarea lacurilor de ulei, în cazul rășinilor sintetice acestea fiind livrate sub formă de soluție.

În cazul lacului de copal pregătirea începe cu sortarea copalului, urmată de o mărunțire preliminară pentru a obține dimensiuni uniforme ale bucăților, respectiv o topire uniformă. Praful de copal se prelucrează rar deoarece generează topituri închise la culoare.

La prepararea lacurilor din ulei de lemn chinezesc trebuie avută în vedere tendința pronunțată de polimerizare a uleiului. În acest caz polimerizarea uleiului se face până aproape de punctul de gelificare, lacurile obținute fiind ceke mai bune în ceea ce privește uscarea, rezistența la apă, formarea florilor de gheață etc.

Pentru a păstra o culoare cât mai deschisă a lacurilor clare și pentru prevenirea incendiilor, fierberea lacurilor pe bază de ulei se realizează în atmosferă de gaz inert, de preferință dioxid de carbon.

Pentru a îmbunătăți elasticitatea și capacitatea de întindere și pentru ieftinire se fierb și rășinile alchidice cu cantități suplimentare de uleiuri și rășini.
Deoarece în rășinile alchidice condensarea glicerinei cu acidul ftalic conduce la rețele tridimensionale este necesar ca fierberea ulerioară cu ulei să fie efectuată la temperaturi de 240-250°C, uleiul se adaugă în cantități mici și fierberea se realizează până ce se obține o limpezire completă.

Lacurile asfaltice se prepară încălzind în prealabil asfalturile la peste 300°C și apoi se adaugă uleiul de in standolizat, de cele mai multe ori sub formă de ulei albastru, adăugând uneori pentru îmbunătățirea compatibilității celor două componente și rășini ce conțin colofoniu.

Aparatura pentru fierberea rășinilor și uleiurilor.

În fabricile mici fierberea se realizează în cazane mici, deschise, cilindrice sau puțin conice, îngustate la partea inferioară, cu fundul rotund de capacitate 200 sau 500 l încălzite cu gaz. În fabricile mari aceste cazane folosesc pentru topiri de încercare, care se efectuează înaintea fierberii propriuzise a rășinii sau a uleiurilor, mai ales atunci când se folosesc materii prime noi, ale căror proprietăți nu se cunosc.

- Cazanele sunt din oțel aliat cu cupru, partea cilindrică fiind din aluminiu. Pentru scopuri speciale se folosesc cazane emailate sau placate cu nichel.
- Prin suspendare în stative cu roți ele pot fi transportate în camere de răcire pentru răcirea mai rapidă a topiturii rășină-ulei.
- Închiderea se face prin capace din tablă zincată sau de aluminiu, care se racordează la conductele de aspirație sau la instalația de condensare.
- Agitatorul trebuie să fie din oțel sau aluminiu. Se mai pot folosi pentru amestecare bioxidul de carbon și agitatoare speciale.

La fabricile mari se folosesc cazane fixe încălzite cu gaze sau păcură cu capacitate de 3-5 m^3, prevăzute cu agitator și hotă de ventilație.
Pentru prepararea lacurilor se mai folosesc aparate de eterificare, de tipul celor folosite pentru rășinile alchidice și cele eterificate.

Umplerea cazanelor se face de obicei la cca 50% din capacitate deoarece servesc și ca vase de diluare.

Prepararea soluțiilor lacurilor clare

La prepararea lacurilor pe bază de ulei această etapă reprezintă doar o diluare a topiturii de ulei și rășină. Diluația se realizează imediat după fierbere, după răcirea amestecului. Acest lucru e valabil și pentru lacurile cu rășini.

După separarea impurităților și după sicativare lacurile clare preparate sunt gata de livrare.

Alți lianți se pot introduce în lacuri prin dizolvare directă în dizolvanți sau diluanți.

Atât pentru lacurile pe bază de rășini, cât și pentru lacurile celulozice se prepară mai întâi soluții etanol concentrate, care se diluează de fiecare dată și se tratează cu adaosuri.

O parte din rășinile sintetice se livrează în stare dizolvată (rășini fenol sau ureomelaminice) astfel încât să nu necesite o diluție suplimentară.

Pentru prepararea lacurilor clare se folosesc cazane cu agitatoare speciale, uneori cu manta cu abur, cu capacități de 200 l până la metri cubi.

Pentru capacități mai mici se folosesc vase obișnuite cu agitatoare rapide, fixe sau mobile.

Pentru prepararea soluțiilor de rășini acide (ca șelac sau colap) se folosesc vase se oțel căptușite antiacid.

La dizolvarea nitrocelulozei se procedează astfel:

- Se face o suspensie de nitrceluloză într-un nesolvent (hidrocarburi aromatice sau alcooli) și adăugând apoi dizolvantul propriuzis, sau
- Se adăugă porțiuni mici de nitroceluloză în amestecul de dizolvanți

Industrial, vasele cu agitator folosite pentru dizolvare sunt dispuse astfel încât dizolvantul se adaugă cu ajutorul unor dispozitive de dozare și materialul dizolvat se evacuează prin ventile situate pe fundul vasului.

Rășinile necesare preparării nitro-lacului se dizolvă fie separat, fie se adaugă în bucăți în timpul operației de dizolvare.

Plastifianții dacă sunt uleioși se adaugă direct, dacă sunt solizi se dizolvă în prealabil.

Reglarea vîscozității se face prin adăugare de mici cantități de nitroceluloză cu viscozitate foarte mare.

Pentru a evita pierderile prin volatilitate lacurile se dizolvă în butoaie rotative cu sau fără șicane sau în vase obișnuite cu agitator.

Datorită caracterului acid al rășinii solubile în spirt trebuie folosite materiale antiacide de construcție a utilajelor sau căptușeală antiacidă.

Limpezirea lacurilor clare

În lacurile clare proaspete mai există încă impurități, care trebuie îndepărtate înainte de livrarea lacului sau de utilizarea lui ca lac de amestecare cu coloranți.

Inițial separarea se făcea prin depozitare și decantare, timp de câteva luni, obținând în același timp și o maturare a lacului și o bună reglare a viscozității.

Industrial etapa se realizează prin centrifugare sau (pentru soluțiile de rășini) trecere pe filtre cu pânză sau pungi.

Pentru a crește debitul filtrării, de multe ori aceasta se realizează la cald.

Centrifugile se mai folosesc și pentru îndepărtarea din lacurile pigmentate a particulelor prea mari de pigment, insuficient dispersate la frecarea vopselelor.

Prin alegerea adecvată a numărului de turații se poate realiza o separare ce îndepărtează doar particulele mari și nu sparge suspensia.

Prepararea vopselelor pigmentate

Cantitativ, lacurile calre joacă un rol mai mic decât lacurile pigmentate.

In cazul lacurilor colorate se urmărește o dispersae cât mai bună a pigmenților și materialelor de umplutură în liant sau în lacul clar preparat. Un astfel de amestec fin dispersat se numește lac frecat.

Obținerea unei vopsele gata pigmentate implică următoarele faze:

- Prepararea unei suspensii de pigment în liant,
- Frecarea
- Filtrarea
- Nuanțarea.

Prepararea dispersiei și frecarea vopselei pigmentate

Prepararea dispersiei de pigment în liant și formarea unei paste mai mult sau mai puțin vâscoase cu aspect de chit are ca scop:

- umezirea pigmenților,
- prevenirea formării de praf nedorit în sala morilor și
- ușurarea operației de frecare.

Pentru prepararea dispersiei se utilizează mașini de amestecat și malaxat, ultimele de obicei în execuție basculantă, prevăzute cu manta de încălzire și răcire.

În aceste mașini pigmenții sunt amestecați cu o cantiatte cât mai mică de ulei sau lac, fiind necesară răcirea pentru îndepărtarea căldurii de frecare.

Efectul de dispersare e f.bun pentru pigmenții cu granulație fină încât nu mai este necesară trecerea ulterioară a vopselei pe valțul triplu, produsul fiind adus în starea finală, bun de utilizare printr-o simplă centrifugare.

Frecarea se realizează în mori cu pâlnie, pe valțuri, sau în mori cu bile.

În *morile cu pâlnie* frecarea are loc între discuri șlefuite din porțelan dur sau alt material asemănător, din care numai unul se rotește în jurul unui ax vertical. Presiunea de frecare poate fi reglată funcție de finețea dorită.
În general nu este suficientă o singură trecere a vopselei prin morile cu pâlnie.
Deoarece aceste mori au productivitate scăzută, ele se întrebuințează numai în cazuri speciale sau pentru încercări de laborator.

Morile cu valțuri sunt compuse din unul, două sau trei agergate cu valțuri care se folosesc în industria lacurilor. Materialul de frecat este fărâmițat pe valțurile posterioare ce acționează prin fricțiune, valțul anterior servind numai la preluare.
Valțurile sunt construite din fontă turnată în cochilie cu duritate superficială maximă posibilă și pot fi reglate prin presiune hidraulică.

Însușirile caracteristice ale valțurilor sunt:

- Răcirea uniformă a valțurilor pe toată lățimea lor,
- Montarea unui reductor cu două viteze pentru schimbarea în mers,
- Așezarea judicioasă a motorului pe suportul inferior,
- Acționarea prin curele trapezoidale,
- Etanșarea laterală la pereții frontali ai valțurilor prin bacuri în formă de pâlnie,
- Desprinderea materialului de pe valț într-o poziție unghiulară avantajoasă și reglabilă.

La o serie de pigmenți, în special pigmenții organici de culoare roșir, o frecare puternică pe valțuri de oțel duce la schimbarea culorii înspre brun.
Pentru procesarea acestui tip de coloranți este necesară folosirea de valțuri speciale cu cilindri din porțelan sau din piatră.

Pentru prepararea lacurilor ce conțin dizolvanți ușor volatili sau amestecuri complicate de dizolvanți se întrebuințează *mori cu bile* deoarece în timpul frecării este exclusă posibilitatea pierderii prin volatilitate a solventului. Aceste mori au avantajul că nu necesită supraveghere și dă dispersii foarte fine de pigmenți

Morile cu bile se construiesc cu manta din gresie sau oțel, cu sau fără răcire și se umplu cu bile din porțelan sau oțel.
Raportul optim pentru funcționarea și productivitatea aparaturii, între cantitatea de lac, pigment și bilele de măcinare, precum și turația optimă trebuie stabilite în fiecare caz în parte.

Vopselele colorate pe bază de dispersii apoase se prepară prin umezirea prealabilă a pigmenților cu apă sau coloizi protectori dizolvați, iar dispersia se prelucrează apoi prin agitare.

Și în acest caz se realizează o repartiție mai bună a pigmenților dacă coloranții respectivi se trec pe un valț pentru omogenizare.

Frecarea are o influență favorabilă asupra luciului și netezimii peliculelor de vopsele și mai ales asupra capacității de pulverizare a colorantului de dispersie.

Filtrarea lacurilor pigmentate

Se realizează în scopul îndepărtării particulelor cu dimensiuni mari, care ar putea produce neregularități în suprafața lucioasă a filmului format.

În cazurile cele mai simple se filtrează pe site de metal sau pe filtre de țesătură de sârmă, dar operația durează prea mult la materialele pigmentate.
Se preferă folosirea centrifugelor pentru lacuri.
Centrifugarea se aplică pentru toate produsele în serie, cum ar fi:

- Lacuri albe profesionale,
- Lacuri de cuptor pe bază de rășini sintetice,
- Lacuri auto pe bază de rășini sintetice,
- Nitro-lacuri și lacuri combinate,
- Lacuri pentru otică,
- Lacuri pentru piele.

Nuanțarea lacurilor colorate

Dacă se observă după finisarea produsului pigmentat că nu a fost obținută tonalitatea cerută, trebuie potrivită nuanța.

De obicei se compară cu etalonul lacului pigmentat regulat, după efectuarea unei vopsiri de probă pe sticlă, metal sau lemn.
Compararea cu etalonul se face prin metode spectrofotometrice.

Pentru nuanțare se folosesc culorile de bază sau culorile etanol, în diverse tonuri de culoare, care se freacă de fiecare dată cu același lac pentru amestecare cu pigmenți.

Pentru a ușura depozitarea acestor culori de nuanțare, frecarea are loc cu lianți pentru lacuri care au compatibilitate cât mai largă (ex paste plastifiante pentru toate tipurile de lacuri nitro-celulozice sau paste uleioase).

Pentru nuanțare se pot folosi și masele nitrocelulozice de vălțuire, disponibile comercial sub formă de paiete fine. Ele se pretează bine pentru nuanțare datorită gradului lor mare de dispersare.